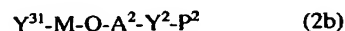
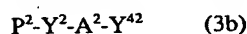
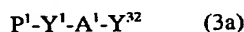


98-569505/49 A41 E19 G02 L03 (A89) BADI 97.04.22  
 BASF AG \*DE 19716822-A1  
 97.04.22 97DE-1016822 (98.10.29) C07C 69/92, 67/28, 67/30, C09B  
 67/20, C09D 133/14, C09K 19/38, G02F 1/13, G02B 1/04, C09K 19/20,  
 C09D 4/00, C07C 69/88, 69/90  
 Liquid crystalline compounds having a wide liquid crystalline  
 range - are produced in high purity in a process having fewer steps  
 than prior art methods  
 C98-171281  
 Addnl. Data: SCHUHMACHER P, MEYER F, ETZBACH K,  
 SIEMENSMEYER K

A(1-F, 9-A2A) E(7-H, 10-A11B1, 10-A12C1, 10-A13B1, 10-A15, 10-A16A, 10-A20A, 10-B1, 10-B2, 10-B3, 10-B4, 10-C2, 10-C3, 10-C4, 10-D1, 10-D3, 10-E2P, 10-F2A, 10-G2, 10-G3A, 10-H1, 24-B, 25-E) G(2-A2B, 2-A5) L(3-D1D1)



$P^1, P^2 = H$ , 1-4C alkyl or a reactive group that can take part in a polymerisation reaction;

$Y^1, Y^2 =$  single bond, oxygen, sulphur, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CONR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-

$R = H$  or 1-4C alkyl;

$A^1, A^2 =$  1-30C spacer group containing a carbon chain optionally contain ether O, thioether S, non-neighbouring imino or 1-4C

DE 19716822-A+

A process for the production of liquid crystalline compounds (I) or mixture of compounds of formula (I) is claimed by mixing (a) a compound a formula (2a) with one or more compounds of formulae (3a) and (3b), or (b) a compound of formula (2b) with one or more compounds of (3a), or (c) a mixture of compounds of formulae (2a) and (2b) with one or more compounds of formulae (3a) and (3b), and (d) optionally mixing the product(s) arising from (a), (b) and/or (c) in any weight ratio.



alkyl imino linkages;

$M =$  a mesogenic group;

$Y^{31}, Y^{41} = -OH$  or  $-CO$ ; and

$Y^{32}, Y^{42} =$  a leaving group.

Also claimed are

- a composition comprising (I:  $P^1$  and  $P^2 = H$  or 1-4C alkyl) and optionally other additives;
- a process for the printing of objects or production of a coating containing (I) and optionally other additives on a substrate with optionally performing an orientation step followed by polymerisation;
- the resulting printed or coated objects;
- liquid crystalline colouring agents containing (I);
- aqueous emulsions or dispersions containing (I); and
- pigments prepared by formation of a thin film containing (I) or by printing (I) onto a substrate, followed by polymerisation, removal of the film from the substrate and grinding the polymeric mass to form the pigment.

#### USE

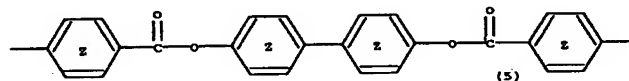
The liquid crystalline compound (I) is useful for the production of optical components and liquid crystalline colouring agents (claimed).

#### ADVANTAGE

The liquid crystalline compound (I) is produced cost effectively in fewer steps and with higher purity than prior art processes. (I) have a large liquid crystalline region.

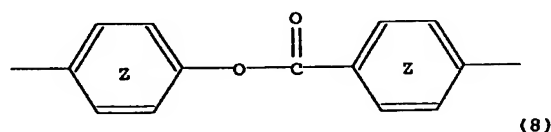
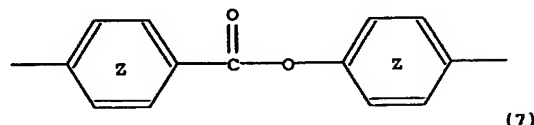
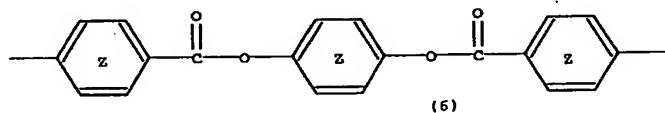
#### PREFERRED PROCESS

M is of formula (4)-(8).



DE 19716822-A+/1

98-569505/49



T = a bivalent saturated or unsaturated iso- or heterocyclic group;

$Y^5 = Y^1, Y^2$  or  $-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$  or  $-N=N-$ ;

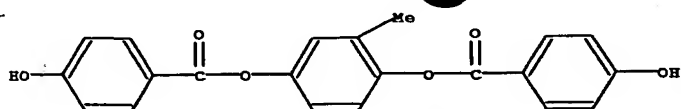
r = 0, 1, 2 or 3; and

each ring Z is optionally substituted by up to 3 substituents consisting of H, 1-20C alkyl, alkoxy, alkoxy carbonyl, monoalkyl aminocarbonyl, alkyl carbonyl, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonylamino or formyl, halogen, cyanide, hydroxy or nitro.

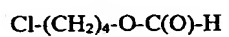
#### EXAMPLE

0.27 moles of compound of formula (A) was mixed with 0.59 moles compound of formula (B), 0.59 moles  $K_2CO_3$ , 0.5 g KI and a small quantity of Kerobit BHT (RTM) in 100 ml dimethyl formamide for 6 hours at  $100^\circ C$ . The reaction mixture was poured into dilute hydrochloric acid and the product removed and recrystallised from ethanol. The resulting product of formula (C) was produced in 80-95% yield and underwent a phase change from crystalline to nematic at  $78^\circ C$  and from nematic to isotropic at  $122^\circ C$ .

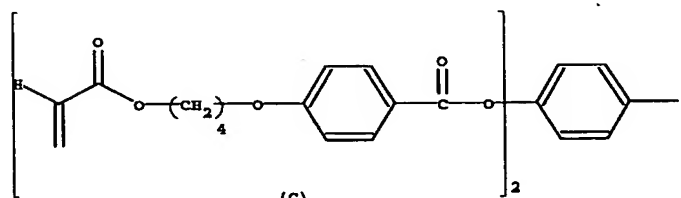
DE 19716822-A+/2



(A)



(B)



(C)

(HW)  
(58pp2370DwgNo.0/0)

DE 19716822-A/3

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09K 19/20, C07C 67/31</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/47979</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/02282</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 1998 (17.04.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 16 822.1 22. April 1997 (22.04.97) <b>DE</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUHMACHER, Pe- ter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Seckenheimer Strasse 4-6, D-68165 Mannheim (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG POLYMERISIERBARER FLÜSSIGKRISTALLINER VERBINDUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for producing liquid crystal compounds of formula (I) or mixtures of liquid crystal compounds of formula (I), wherein the variables have the following meanings: P<sup>1</sup> and P<sup>2</sup> = hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or reactive radicals by means of which polymerization can be induced; Y<sup>1</sup> and Y<sup>2</sup> = simple chemical bonds, oxygen, sulfur, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-; R = hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> = spacer with one to 30 C-atoms in which the carbon chain has been broken by oxygen in the ether function, sulfur in the thioether function or by non-neighboring imino or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl imino groups; and m = a mesogene group. The invention also relates to compositions containing compounds of formula (I) and compositions which can be obtained using the inventive method. The invention further relates to a method for printing and coating objects with compounds of formula (I), with compositions containing compounds of formula (I) or compositions which can be obtained using the inventive method or the objects thus printed or coated. In addition, the invention relates to the use of said compounds or compositions for producing optical components or liquid crystal colorants, as well as to liquid crystal colorants and aqueous emulsion or dispersion containing said compounds or compositions and to pigments which can be obtained from said compounds or compositions.</p>			

### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel (I) oder Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen der Formel (I), in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben: P<sup>1</sup>, P<sup>2</sup> = Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann; Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> = chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-; R = Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> = Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenarhbare Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann; M = eine mesogene Gruppe. Weiter betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel (I) enthalten, sowie Zusammensetzungen, welche verfahrensgemäß erhältlich sind. Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Bedrucken und Beschichten von Gegenständen mit Verbindungen der Formel (I), mit Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel (I) enthalten oder mit Zusammensetzungen, welche verfahrensgemäß erhältlich sind sowie solcherart bedruckte oder beschichtete Gegenstände. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen oder Zusammensetzungen zur Herstellung optischer Bauelemente oder flüssigkristalliner Farbstoffe, flüssigkristalline Farbstoffe und wässrige Emulsionen oder Dispersionen, welche solche Verbindungen oder Zusammensetzungen enthalten, sowie Pigmente, die sich aus solchen Verbindungen oder Zusammensetzungen erhalten lassen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

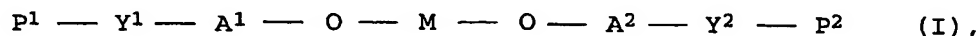
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung polymerisierbarer flüssigkristalliner Verbindungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I

10



dadurch gekennzeichnet, daß man

15

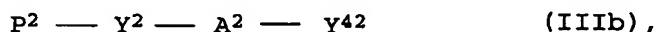
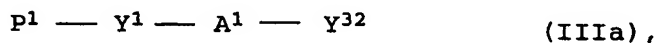
- a) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa



20

mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb

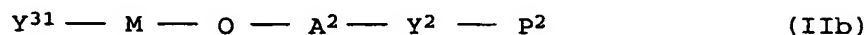
25



umsetzt oder

30

- b) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb



35

mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder

40

- c) eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt, und

45

- d) gegebenenfalls die nach a) und/oder b) und/oder c) erhaltenen Verbindungen der Formel I oder die erhaltenen Mischungen der Verbindungen der Formel I in beliebigem Gewichtsverhältnis

## 2

miteinander mischt, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5       $p^1, p^2$       Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann
- $y^1, y^2$       chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel,   
                   $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-$ ,   
                   $-O-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-O-$  oder  $-NR-CO-NR-$ ,
- 10       $R$             Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,
- $A^1, A^2$       Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nicht-   
15      benachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- $M$             eine mesogene Gruppe,
- 20       $y^{31}, y^{41}$      $-OH$ ,  $-O^\ominus$ ,
- $y^{32}, y^{42}$     eine austretende Gruppe.

- 25 Weiterhin betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel I sowie gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten, Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen aus den verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, gegebenenfalls jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, sowie   
30 aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Gegenstände, welche nach diesem Verfahren beschichtet sind.

- Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung der verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, gegebenenfalls   
35 jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, sowie der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bauelemente und flüssigkristalliner Farbmittel, solche flüssigkristallinen Farbmittel und wäßrige Emulsionen oder Dispersionen, welche verfahrensgemäß hergestellte Verbindungen und deren   
40 Mischungen, gegebenenfalls jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, und erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten, und Pigmente, welche durch Polymerisation der verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, gegebenenfalls jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, und der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlich sind, wobei die spätere   
45 Pigmentgröße und -form entweder vor der Polymerisation durch ge-

## 3

eignete Verfahren oder durch an die Polymerisation anschließende Zerkleinerung eingestellt wird.

Aus der Literatur sind zahlreiche Synthesewege zur Herstellung  
5 polymerisierbarer, flüssigkristalliner Verbindungen bekannt.  
Meist erfolgt der Aufbau dieser Substanzen von "außen" nach "innen", d.h. es wird die mesogene Gruppe M erst im letzten  
Syntheseschritt aus Precursorverbindungen aufgebaut, welche die  
für die gewünschten Eigenschaften des Zielprodukts benötigten re-  
10 aktiven oder auch nichtreaktiven (möglicherweise auch chiralen)  
Gruppen sowie Spacer-Einheiten bereits enthalten.

Da im Laufe solcher Synthesen meist mehrere Stufen durchlaufen  
werden und die Reaktionswege nicht immer zu eindeutigen und/oder  
15 reinen Zwischenprodukten führen, sind entweder aufwendige Reini-  
gungsschritte an diesen Zwischenprodukten (oder auch dem Ziel-  
produkt) nötig oder man nimmt eine Verunreinigung der Ziel-  
produkte und damit eine unbefriedigende Kontrolle ihrer Eigen-  
schaften in Kauf.

20 Eine elegantere Möglichkeit der Synthese besteht daher im Aufbau  
des Zielmoleküls von "innen" nach "außen", d.h. es wird in auf-  
einander folgenden Schritten ausgehend von der, die fertige  
mesogene Gruppe M enthaltenden Komponente das gewünschte Produkt  
25 aufbaut. Diese Vorgehensweise beschreibt z.B. die Schrift  
WO 96/24647. Hier werden Dihydroxyverbindungen, welche die  
mesogene Gruppe M enthalten, mit "Spacer-Verbindungen" zu den  
entsprechenden Diethern und diese dann in einem weiteren Schritt  
zu den Zielprodukten mit den gewünschten Endgruppen umgesetzt.

30 In der Schrift WO 96/24647 werden auch Mischungen der darin be-  
schriebenen flüssigkristallinen Verbindungen angesprochen. Solche  
Mischungen sind deshalb interessant, weil sich der, häufig sehr  
enge, flüssigkristalline Phasenbereich von reinen flüssig-  
35 kristallinen Verbindungen durch Mischung mit anderen flüssig-  
kristallinen Verbindungen ausweiten läßt. Jedoch muß auch in  
solchen Mischungen mit unerwünschten Nebenprodukten gerechnet  
werden.

40 In der Schrift WO 96/04351 wird die Herstellung flüssig-  
kristalliner Mischungen durch die Umsetzung von einer (mehreren)  
reaktiven Vorstufe(n) mit mehreren Verbindungen (mindestens einer  
Verbindung), welche die Spacer-Einheit sowie die reaktive oder  
unreaktive Endgruppe tragen (trägt), beschrieben. Hauptaugenmerk  
45 liegt hierbei auf dem Aufbau der mesogenen Gruppe in einem der  
letzten Reaktionsschritte.

4

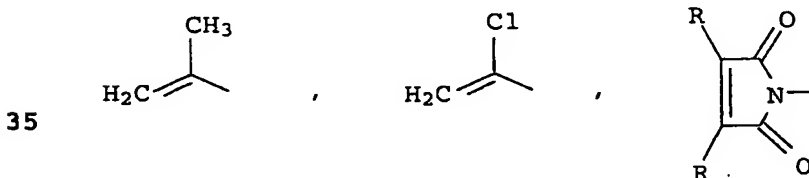
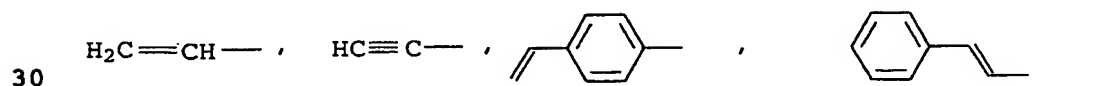
Vorteilhaft an den in den Schriften WO 96/24647 und WO 96/04351 beschriebenen Herstellungsweisen ist, daß die Mischungen nicht erst durch Mischen der flüssigkristallinen Reinkomponenten hergestellt werden müssen, sondern als Produkte dieser Herstellungsverfahren resultieren. Durch die Umsetzung der Reaktionskomponenten in den vorgegebenen Mischungsverhältnissen ist jedoch das Verhältnis der resultierenden Mischungskomponenten zueinander fixiert.

- 10 Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder Mischungen solcher Verbindungen in hoher Reinheit, mit wenigen Syntheseschritten und damit sowohl zeit- als auch kostengünstig durch das eingangs beschriebene erfindungsgemäße Verfahren in vorteilhafter Weise gelingt. Weiter zeichnen sich viele der verfahrensgemäß hergestellten Mischungen durch eine (erwünschte) große flüssigkristalline Phasenbreite aus. Darüber hinaus läßt sich durch Abmischen mehrerer erfindungsgemäß hergestellter Verbindungen oder Mischungen das Verhältnis der Komponenten zueinander in der resultierenden Gesamt Mischung beliebig einstellen.

Als reaktive Reste  $P^1$  und  $P^2$ , über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann, können in den Verbindungen der Formel I alle dem Fachmann geläufigen Reste verwendet werden.

25

Bevorzugte reaktive Reste  $P^1$  und  $P^2$  sind dabei



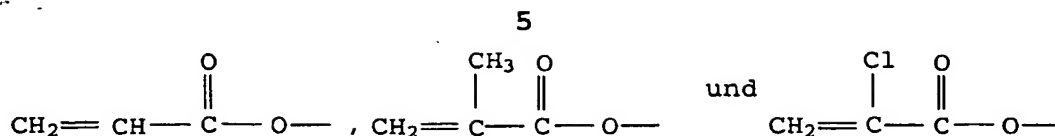
wobei die Reste R hier für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl stehen und gleich oder verschieden sein können.

40

Besonders bevorzugte polymerisierbare Gruppen  $P^1$  und  $P^2$  sind diejenigen, welche der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, also besonders die olefinisch ungesättigten Gruppen, und unter diesen haben in Kombination mit  $Y^1$  bzw.  $Y^2$  die Gruppen

45





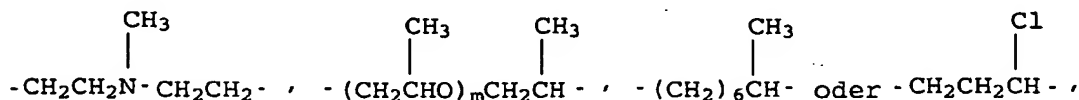
5 besondere Bedeutung.

Als unreaktive Reste  $P^1$  und  $P^2$  können Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl oder t-Butyl eingesetzt werden. Diese genannten Alkyl-Reste  
 10 können natürlich ebenfalls für die vorher bei den bevorzugten reaktiven Resten  $P^1$  und  $P^2$  erwähnten Reste R als auch für die bei der Definition der Gruppen  $Y^1$  und  $Y^2$  erwähnten Reste R stehen.

Als Spacer  $A^1$  und  $A^2$  kommen alle für diesen Zweck bekannten  
 15 Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette, z.B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Imino- oder Alkyliminogruppen wie beispielsweise Methyliminogruppen, unterbrochen sein.  
 20 Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

25  $-(CH_2)_p-$ ,  $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$ ,



30

wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen.  
 35 Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia



in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:  
 40

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

$Y^5$  Gruppen der Definition für  $Y^1$  und  $Y^2$  oder  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  
 45  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$  oder  $-N=N-$ ,

6

r 0, 1, 2 oder 3,

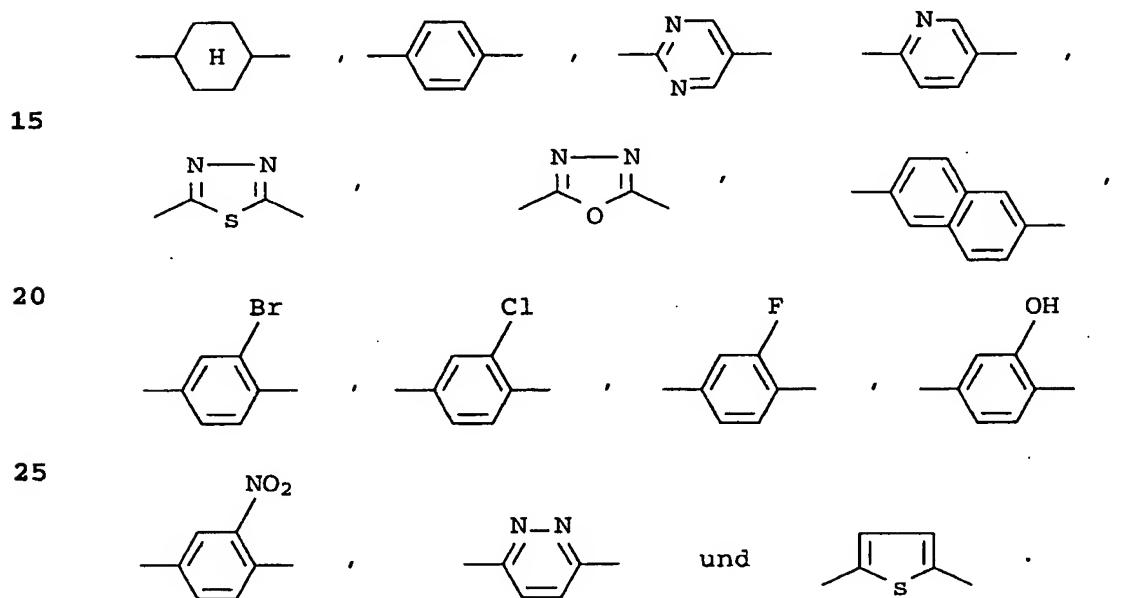
wobei im Falle  $r > 0$  sowohl die Reste T als auch die Gruppen  $Y^5$  jeweils untereinander gleich oder verschieden sein können.

5

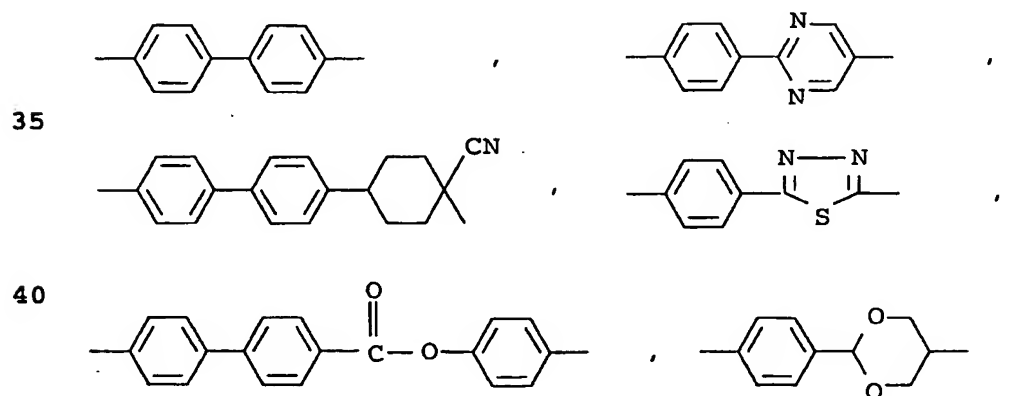
Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T..

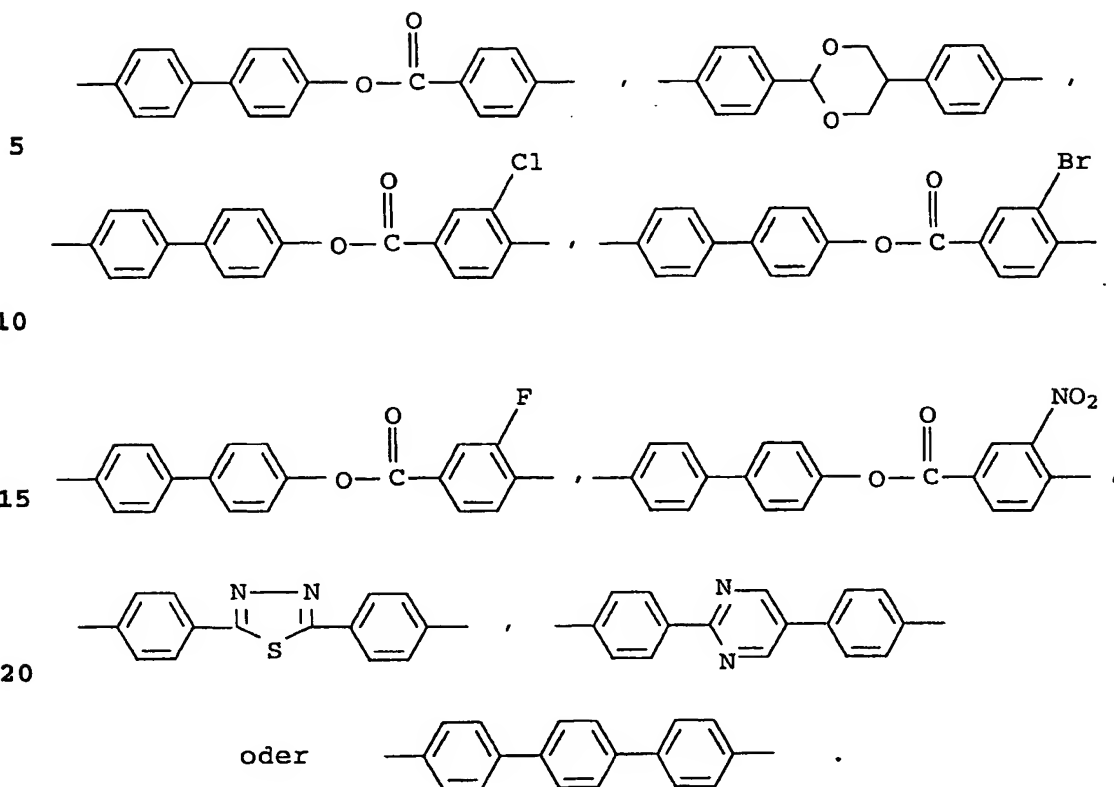
10 sind:



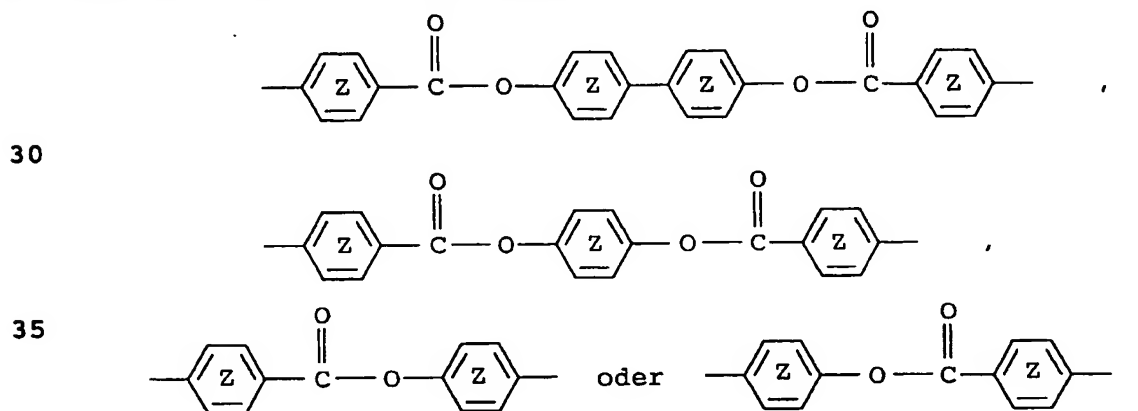
30 Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z.B.:



45



25 Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln



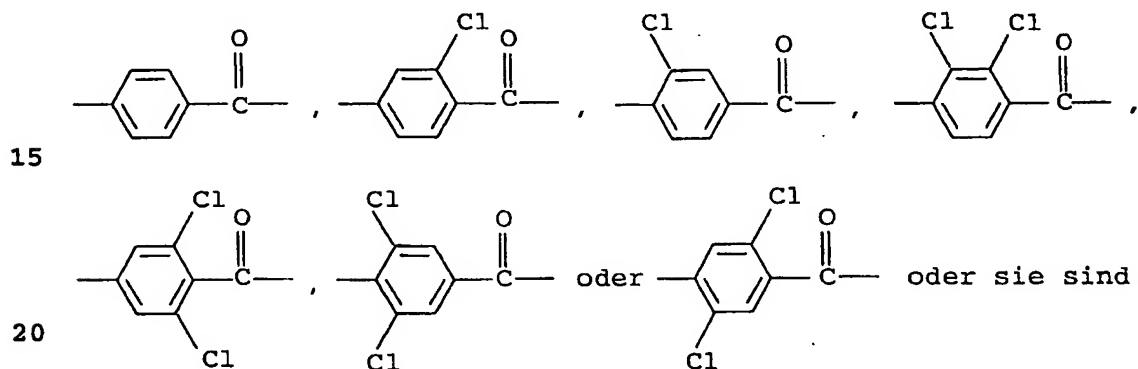
wobei jeder Ring Z bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Monoalkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

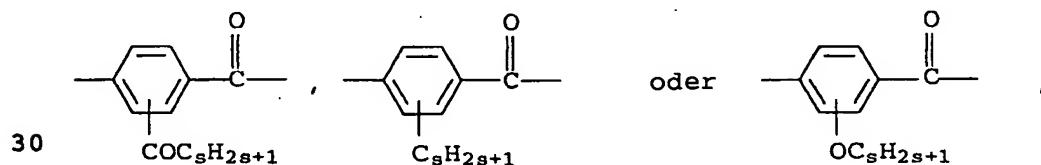
## 8

Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurzkettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonyl-amino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M haben vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:

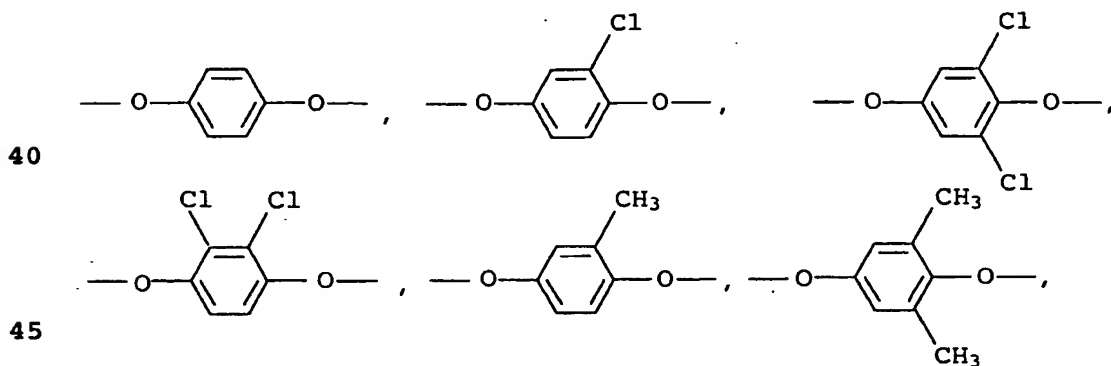


analog mit F, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, OCOCH<sub>3</sub> oder CN anstelle von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen

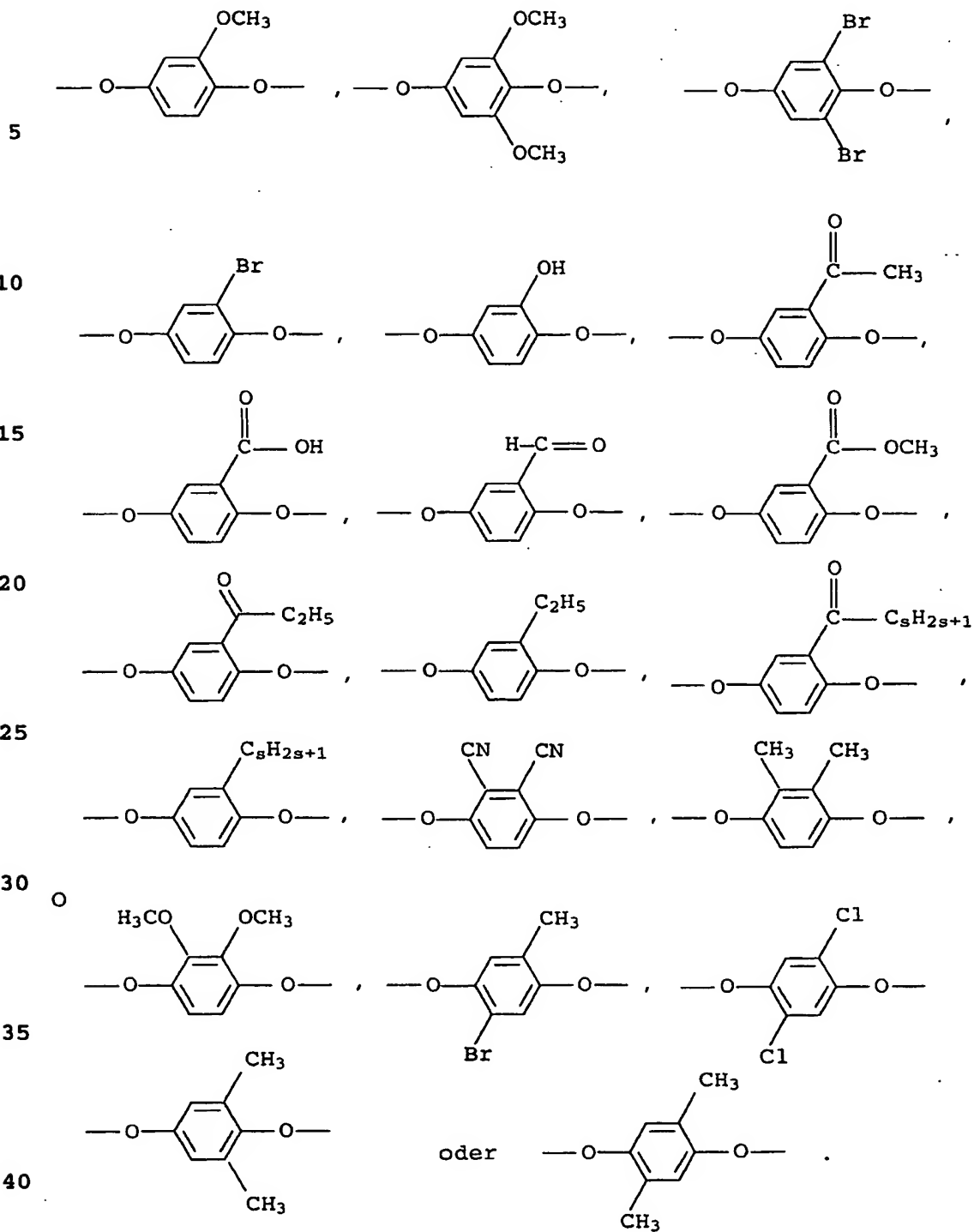


zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind



9



Für technische Anwendungen, beispielsweise im Druckbereich, ist oft die Einstellung einer gewünschten Viskosität von Bedeutung.

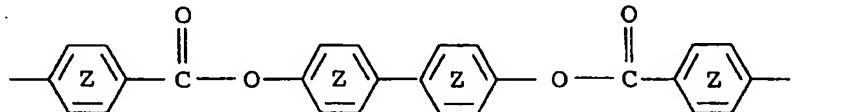
## 10

Es können daher auch Mischungen von Verbindungen I mit unterschiedlichen mesogenen Gruppen M u.a. zu diesem Zweck hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegenüber den reinen Mischungskomponenten geänderte Viskosität.

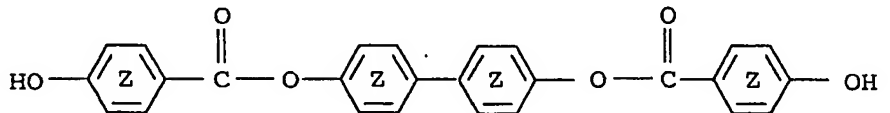
5

In den verfahrensgemäß hergestellten Mischungen der Verbindungen I sowie den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nicht nur z.B. "vierkernige", gegebenenfalls an den Ringen Z substituierte, mesogene Gruppen M der Formel

10



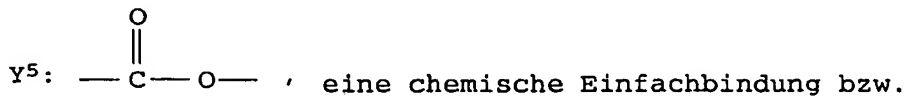
15 entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung



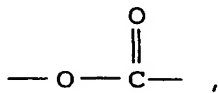
20

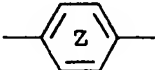
oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion vorliegen, wobei in Formel Ia zu setzen ist für

25



30



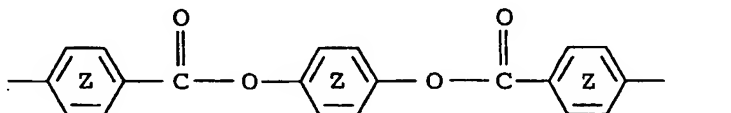
T: vier Reste  ,

r: gleich 3,

35

sondern z.B. auch "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen Z substituierte, mesogene Gruppen M der Formel

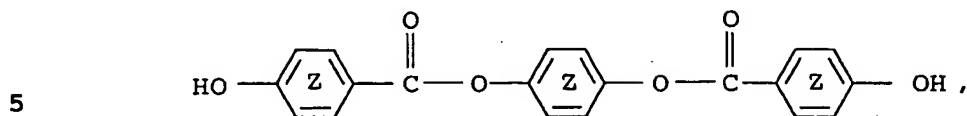
40



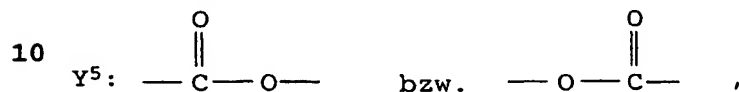
45

11

entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung



oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion vorliegen, wobei in Formel Ia zu setzen ist für



15

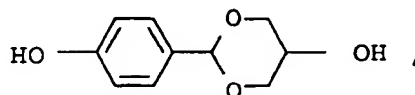
r: gleich 2,

oder z.B. auch "zweikernige" Gruppen M der Formeln

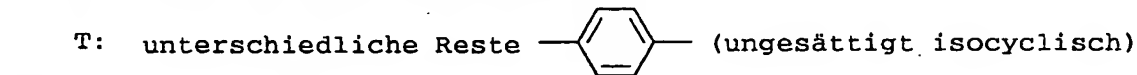


entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung

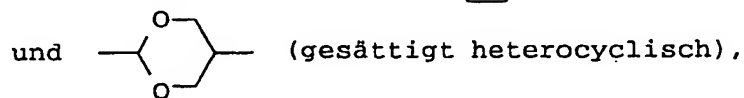
25



oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, wobei in Formel Ia zu  
30 setzen ist für

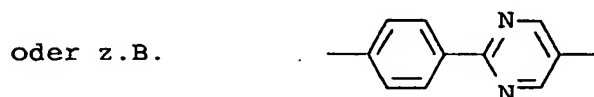
Y<sup>5</sup>: eine chemische Einfachbindung,

35



r: gleich 1,

40

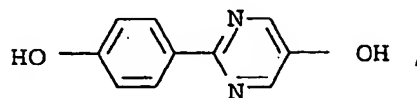


45

12

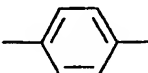
entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung

5

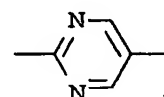


oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, wobei in Formel Ia zu setzen ist für

10 Y<sup>5</sup>: eine chemische Einfachbindung,

T: unterschiedliche Reste  (ungesättigt isocyclisch)

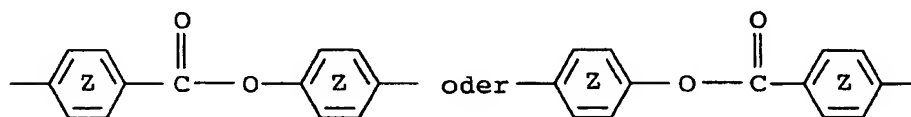
15

und  (ungesättigt heterocyclisch),

r: gleich 1.

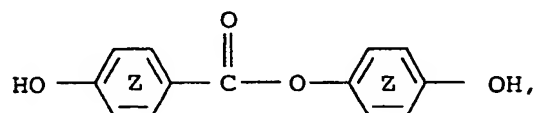
20 Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

25



entsprechend der einzusetzenden Verbindung

30



oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, welche zusätzlich  
35 noch an den aromatischen Ringen Z, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

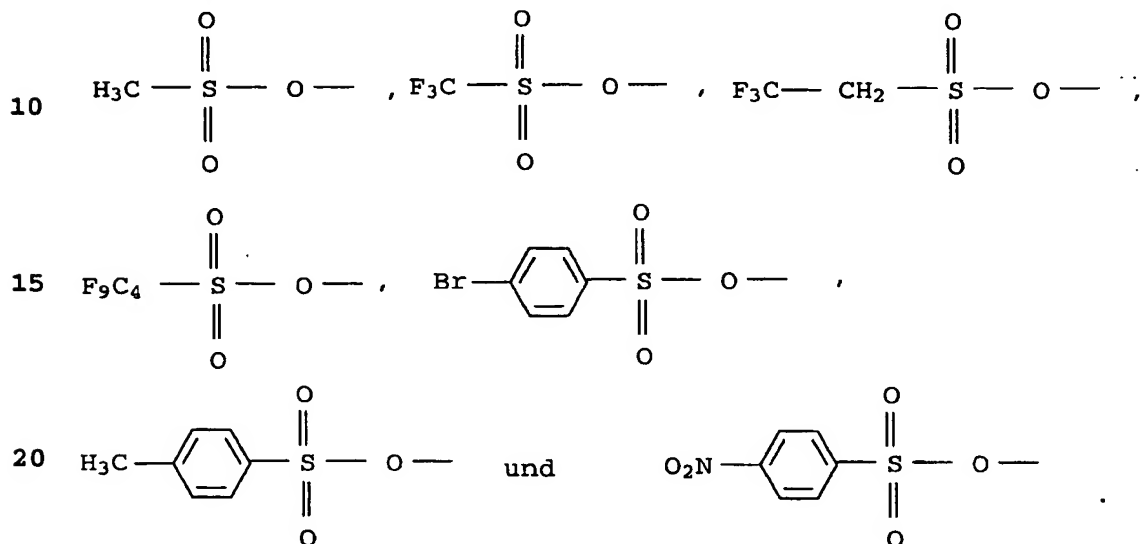
40

45



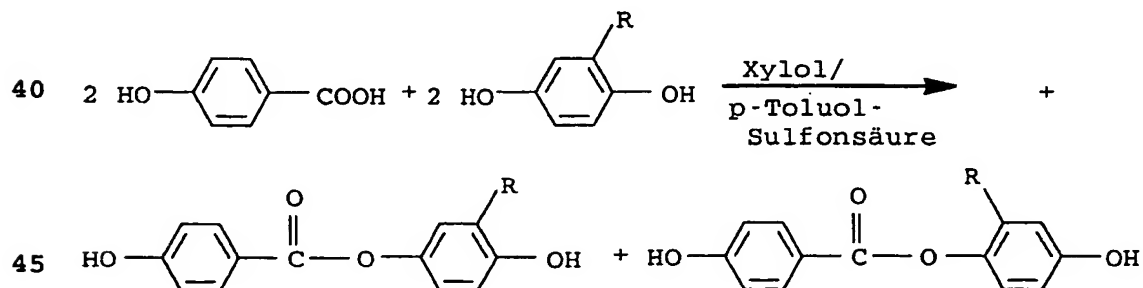
## 13

Als austretende Gruppen  $Y^{32}$ ,  $Y^{42}$  können alle dem Fachmann bekannten Gruppen fungieren. Bevorzugt werden hier eingesetzt Halogene, besonders bevorzugt Cl und Br. Weiter werden bevorzugt aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate eingesetzt, sowie die teilweise oder vollständig durch Fluor substituierten aliphatischen Sulfonsäurederivate. Beispiele hierfür sind



Für die verfahrensgemäße Herstellung der Verbindungen I oder deren Mischungen werden in vorteilhafter Weise Mesogendiole eingesetzt, deren mesogene Gruppe M der Formel Ia entspricht und worin  $Y^5$  für  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{OOC}-$  steht. Der Aufbau dieser Mesogendiole erfolgt in der Regel über azeotrope Veresterung. So läßt sich beispielsweise, wie auch aus der Literatur bekannt, aus p-Hydroxybenzoesäure und (substituiertem) Hydrochinon unter Zugabe von Xylol als Schlepptmittel und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator entsprechend nachfolgender Gleichungen und abhängig von den eingesetzten Molverhältnissen entweder eine Mischung von "zwei-

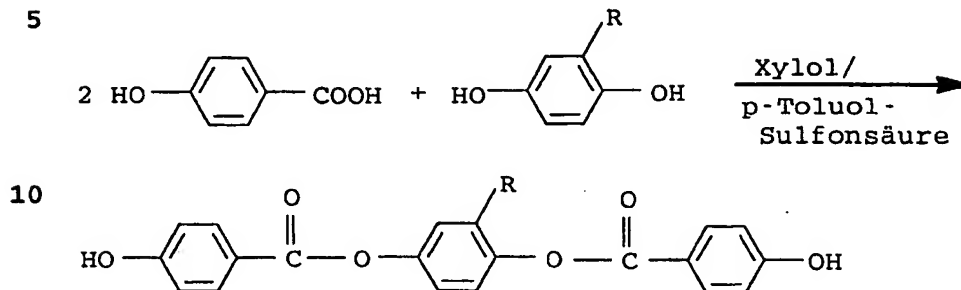
35 Gleichung 1:



14

oder ein "dreikerniges" Mesogendiol (Gleichung 2):

Gleichung 2:



15

herstellen. Die Reste R entsprechen dabei in ihrer Bedeutung den Substituenten der weiter oben angesprochenen Ringe Z der besonders bevorzugten mesogenen Gruppen M. Ist R in Gleichung 1 gleichbedeutend mit Wasserstoff, so sind die beiden resultierenden "zweikernigen" Mesogendiole natürlich chemisch identisch.

20

Als Schleppmittel können neben Xylol auch Toluol und andere höhersiedende Aromaten oder auch Mischungen solcher Kohlenwasserstoffe, die etwa unter den Namen Solvesso® oder auch Aromatic® kommerziell erhältlich sind, eingesetzt werden.

25

Neben p-Toluolsulfonsäure können auch die dem weiter oben beschriebenen bevorzugten Abgangsgruppen Y<sup>32</sup> und Y<sup>42</sup> zugrundeliegenden Säuren vorzugsweise in reiner Form oder als konzentrierte wäßrige Lösung eingesetzt werden. Weiter kann man auch konzentrierte Schwefelsäure, Borsäure oder eine Mischung aus diesen beiden Säuren vorteilhaft verwenden.

30

Das Verhältnis von Edukten zu Schleppmittel ist unkritisch. Üblicherweise setzt man jedoch auf 100 g der Edukte etwa 200 bis 350 g des Schleppmittels ein.

35

Die Menge des eingesetzten Katalysators beläuft sich auf etwa 1 bis 10 g bezogen auf 100 g der eingesetzten Edukte.

40

Bevorzugt werden dabei Zugaben von 1,5 bis 4,5 g je 100 g Edukt.

Der Reaktionsansatz, bestehend aus Edukten, Schleppmittel und Katalysator, wird mit Stickstoff inertisiert, erhitzt und unter Rücklauf erhitzt, wobei das Wasser als azeotrope Mischung mit dem Schleppmittel vollständig ausgekreist wird. Dabei liegen die Umsatzdauern normalerweise bei 4 bis 12 Stunden. Diese Zeiten

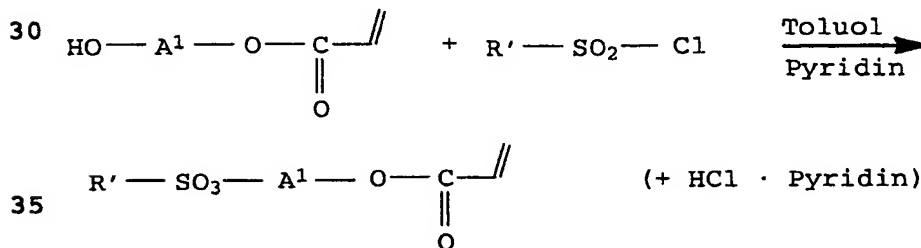
45

## 15

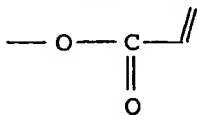
hängen jedoch von den Mengen und der chemischen Natur der eingesetzten Edukte und des eingesetzten Schleppmittels sowie den Mengen und der Natur des sauren Katalysators ab und können daher im Einzelfall unter- oder überschritten werden. Nach beendeter Veresterung wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und das kristalline Rohprodukt nach dem Absaugen mit weiterem Schleppmittel oder, wenn höhere Reinheiten gewünscht sind, mit Lösungsmitteln wie z.B. Methanol oder Ethanol oder auch deren Mischungen mit Wasser nachgewaschen. Alternativ läßt sich das überschüssige Schleppmittel auch durch Wasserdampfdestillation, gegebenenfalls unter Zugabe eines handelsüblichen Entschäumers, abtrennen und das feste Produkt durch Filtration aus Wasser isolieren. Ähnliche Synthesen solcher Mesogendiole sind bereits andernorts beschrieben (z.B. Kongas et al., Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 30, S. 462-463 (1989) und Müller et al., DE-A 36 22 611).

Werden als austretende Gruppen  $Y^{32}$ ,  $Y^{42}$  der Verbindungen IIIa und IIIb Sulfonatgruppen verwenden, die sich von aliphatischen gegebenenfalls teil- oder perfluorierten oder aromatischen Sulfonsäurederivaten ableiten, so wird zur Herstellung der Verbindungen IIIa und IIIb vorzugsweise von Hydroxyverbindungen und den Säurechloriden der Sulfonsäurederivate ausgegangen. Die nachfolgende Umsetzung soll dies am Beispiel von Hydroxyalkylacrylaten erläutern (Gleichung 3), von welchen viele Vertreter kommerziell leicht verfügbar sind.

Gleichung 3:



$\text{R}'$  bezeichnet hierbei einen Rest, der sich beispielsweise aus den bereits weiter oben angeführten bevorzugten Sulfonatresten ableitet.  $\text{A}^1$  besitzt die Bedeutung wie in Formel IIIa definiert,  $-\text{Y}^1-\text{p}^1$  entspricht hierbei der Gruppierung



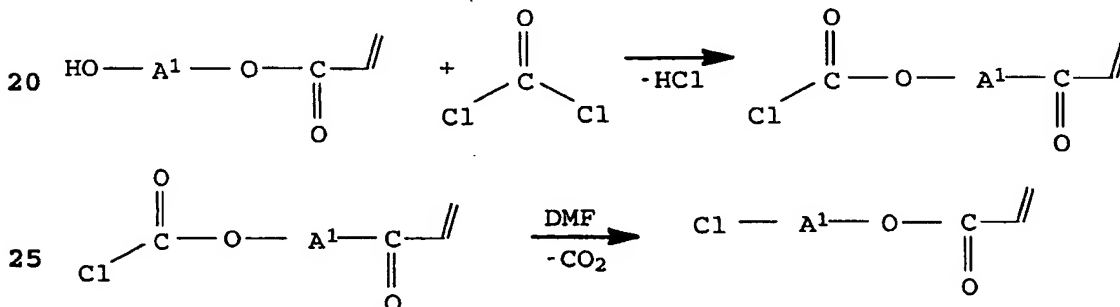
## 16

Das Lösungsmittel Toluol kann auch durch andere Solventien, wie z.B. Methylenchlorid oder Ether, ersetzt werden. Neben Pyridin kommen als Hilfsbasen weitere tertiäre Amine, wie z.B. N,N-Dimethylcyclohexylamin, Trimethyl- oder Triethylamin, aber auch

5 Alkali- oder Erdalkalicarbonat- oder Hydrogencarbonate in Frage, wobei hier die Kaliumsalze bevorzugt Einsatz finden. Auch Mischungen solcher organischen und anorganischen Basen lassen sich verwenden.

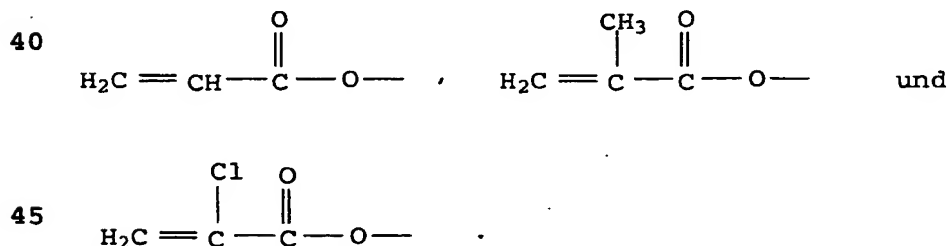
10 Ein eleganter Weg, um in Hydroxyacrylaten die OH-Gruppe in Chlorid als austretende Gruppe  $Y^{32}$  oder  $Y^{42}$  zu überführen, besteht in der Umsetzung der Hydroxyverbindungen mit Phosgen zu den intermediären Chlorformiaten, die sich unter Zugabe von katalytischen Mengen von Dimethylformamid unter  $CO_2$ -Abspaltung zu den  
15 Chloracrylaten zersetzen (Gleichung 4):

Gleichung 4:



Hierbei bilden sich in der Regel als Nebenprodukte in einem Anteil von unter 40 mol-% auch die entsprechenden Verbindungen,  
30 in welchen eine Addition des HCl an die Vinylgruppe des Acrylatrestes erfolgte. Dies ist jedoch nicht weiter störend, da im Laufe der weiteren verfahrensgemäßen Umsetzung wieder HCl unter Rückbildung der Vinylgruppe eliminiert wird.

35 Zur verfahrensgemäßen Umsetzung der Mesogendiole IIa oder/und IIb werden besonders bevorzugt Verbindungen IIIa und/oder IIIb eingesetzt, in welchen die reaktiven Reste  $P^1$  oder  $P^2$  zusammen mit den Gruppen  $Y^1$  oder  $Y^2$  die nachfolgenden Gruppierungen bilden:



## 17

Die Veretherung der Verbindungen IIa oder/und IIb mit den Verbindungen IIIa und/oder IIIb zu den Zielverbindungen erfolgt dabei üblicherweise unter den Bedingungen der Williamson'schen Ethersynthese. Als Basen werden hierbei bevorzugt Alkali- und Erdalkalicarbonate eingesetzt, wobei  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sowie  $\text{CaCO}_3$  besonders bevorzugt Verwendung finden. Im Falle der bevorzugten Mesogendiole sowie der besonders bevorzugten Reaktionspartner, in welchen die Gruppen  $\gamma^5$  sowie  $\gamma^1$  und  $\gamma^2$  jeweils entsprechend  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{OOC}-$  sind, bleiben die vorliegenden Benzoe- sowie Acryl-säureestergruppierungen überraschenderweise intakt, während diese Gruppen bei Verwendung von Basen wie  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  partiell oder auch vollständig, abhängig u.a. von der Wasser- und Laugenmenge, gespalten werden.

15 Zur Katalyse der Veretherungsreaktion können Alkalibromide oder -iodide sowie Tetraalkylammoniumbromide oder -iodide zugegeben werden, wobei in ersterem Fall Kaliumbromid oder Kaliumiodid, in letzterem Fall Tetrabutylammoniumbromid oder Tetrabutylammoniumiodid vorzugsweise Verwendung finden.

20

Als Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-pyrrolidon oder auch Dimethylsulfoxid geeignet, wobei Dimethylformamid bevorzugt Einsatz findet.

25 Die Temperaturen während der erfindungsgemäßen Umsetzungen liegen in der Regel bei 70 bis 110°C, die Reaktionsdauern belaufen sich üblicherweise auf 4 bis 24 Stunden, wobei die angegebenen Temperaturbereiche und Zeitintervalle im Einzelfall auch unter- oder überschritten werden können.

30

Werden besonders reine Produkte gewünscht, so ist es vorteilhaft, die Veretherungsreaktion unter inerter Atmosphäre, beispielsweise Stickstoffatmosphäre, durchzuführen. Hierbei lassen sich oxidative Nebenreaktionen, insbesondere an den Mesogendiolen,

35 unterbinden.

Ein Zusatz von Radikalfängern, wie z.B. kommerziell erhältliche Nitroxylverbindungen oder auch Phenolderivate, verhindert bei Einsatz von acrylatgruppenhaltigen Verbindungen der Formeln IIIa und/oder IIIb, besonders bei der Aufarbeitung, die vorzeitige Polymerisation der Zielverbindungen.

40

Während die Aktivität von Phenolderivaten bei Gegenwart von Sauerstoff in der Regel erhöht wird, sind Nitroxylverbindungen auch unter inerter Atmosphäre wirksam, weshalb sie in diesem Fall auch bevorzugt Verwendung finden.

45

Natürlich kann man gewünschtenfalls auch bei der Herstellung der Mesogendiole bereits unter inerten Bedingungen arbeiten. Der Einsatz von Radikalfängern ist dann zwar nicht vonnöten, kann jedoch erfolgen, wenn sich die Veretherungsreaktion im Sinne einer Eintopfreaktion anschließt. Wie oben bereits erwähnt, wird man unter inerten Bedingungen dann bevorzugt z.B. Nitroxylverbindungen zugeben.

Im Falle von relativ unreaktiven Ausgangsverbindungen der Formeln IIa und/oder IIb sowie IIIa und/oder IIIb kann es sinnvoll sein, mit zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten wie beispielsweise Wasser und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu arbeiten. Verbindung IIIa und/oder IIIb besitzen in diesem Fall vorzugsweise als austretende Gruppe  $\text{Y}^{32}$  respektive  $\text{Y}^{42}$  ein Halogen, besonders bevorzugt Cl oder Br und liegt daher praktisch ausschließlich in der organischen Phase vor. Werden anorganische oder stark ionische, organische Basen verwendet, Beispiele hierfür sind  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Tetraalkylammoniumhydroxide wie Tetramethyl- oder Tetraethylammoniumhydroxid, so befinden sich diese im Gegensatz dazu fast ausschließlich in der wäßrigen Phase. Bei Zugabe des Mesogendiols wird dieses in sein Mono- oder Dianion überführt, welches in der organischen Phase zwar nur in geringem Maße löslich ist, wegen seiner geringeren Solvation aber eine höhere Nucleophilie aufweist und daher mit der darin gelösten Halogenverbindung, ohne mit dem Basenanion konkurrieren zu müssen, abreagieren kann.

Weiter werden erfindungsgemäß Zusammensetzungen beansprucht, welche

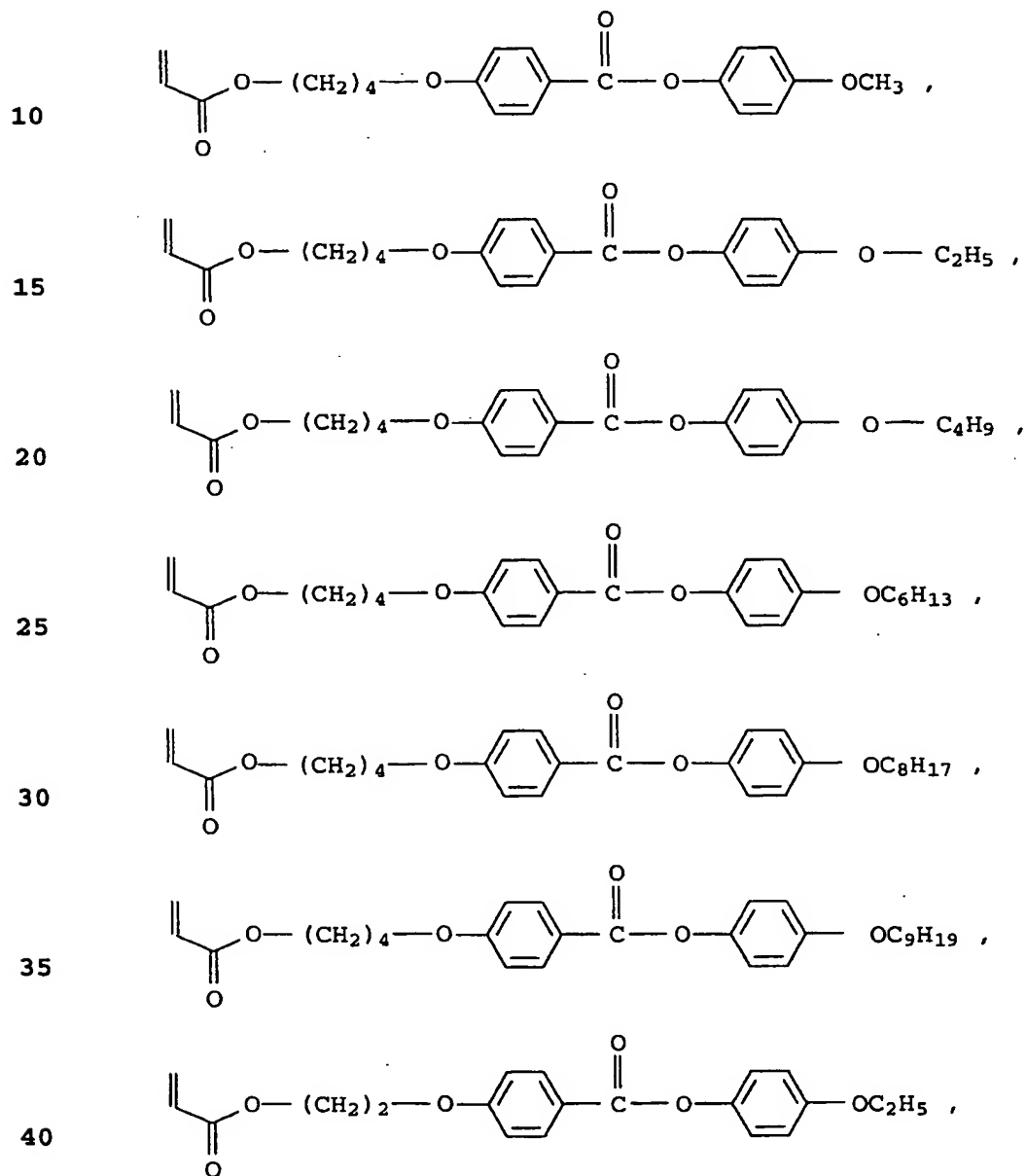
(i) Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei in mindestens einer Verbindung mindestens einer der Reste  $\text{P}^1$  oder  $\text{P}^2$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl ist, und

(ii) gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten.

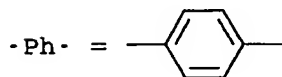
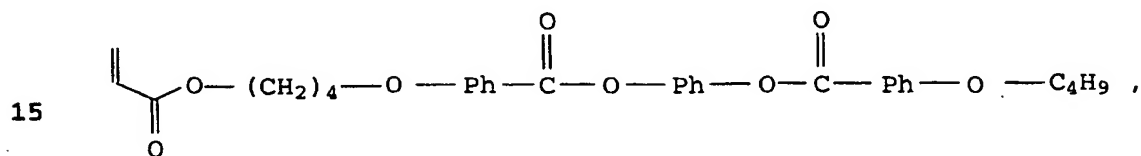
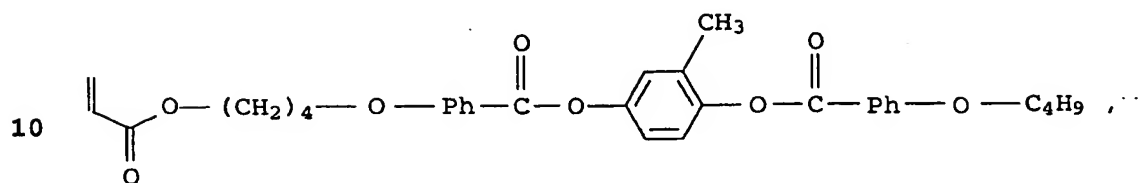
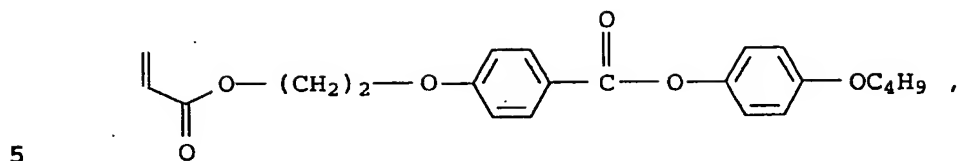
Flüssigkristalline Verbindungen sowie Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen, welche den Verbindungen der Formel I entsprechen, jedoch an beiden Molekülen reaktive Endgruppen besitzen, sind beispielsweise aus WO 95/22586, WO 95/24454 und WO 96/24647 bekannt. Durch Anteile von einfach oder zweifach mit Resten  $\text{P}^1$ ,  $\text{P}^2$  gleich Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl terminierten Verbindungen I in den obigen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich deren Eigenschaften, wie z.B. die flüssigkristalline Phasenbreite oder Viskosität, den jeweiligen Erfordernissen anpassen. Weiter werden dadurch auch die Eigenschaften der aus

## 19

solchen Zusammensetzungen erhaltenen Polymere beeinflusst. So läßt sich z.B. deren Härte, Elastizität, Glasstemperatur sowie Flüssigkeits- und Gasdurchlässigkeit aufgrund des geänderten Vernetzungsgrades variieren. Beispiele für einfach unreaktive (oder 5 äquivalent dazu einfach reaktive) Komponenten (i) sind



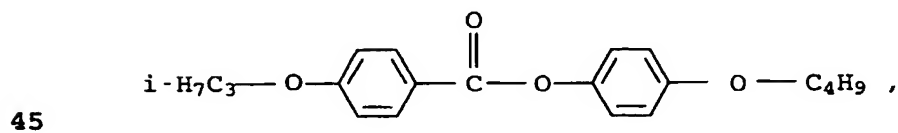
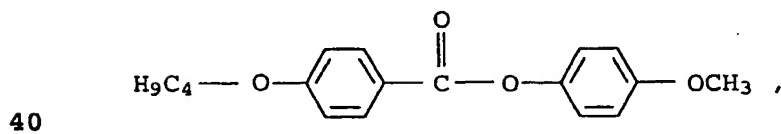
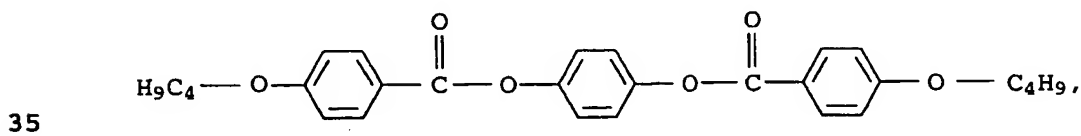
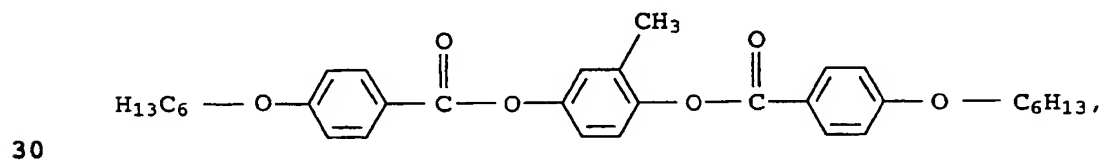
20



20

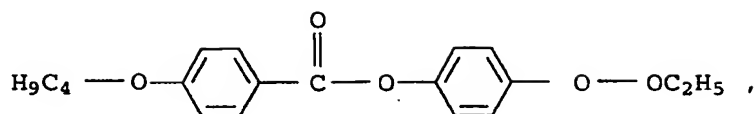
Beispiele für zweifach unreaktive Verbindungen der Formel I, welche ebenfalls als Komponente (i) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen können, sind

25

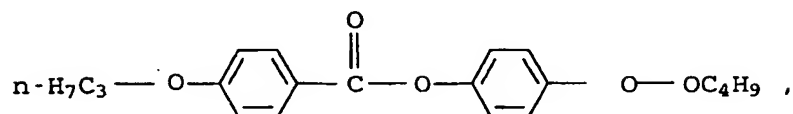




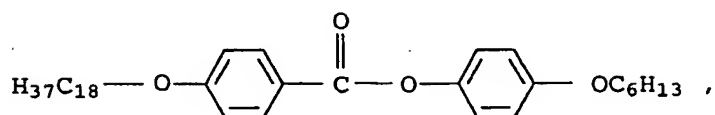
21



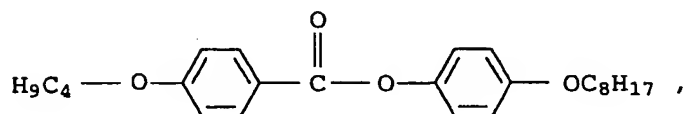
5



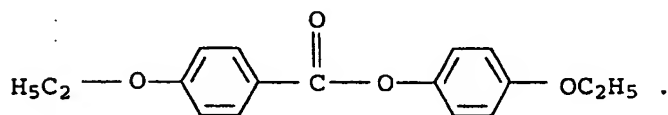
10



15



20



25

Natürlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, in welchen in mindestens einer Verbindung der Komponente (i) mindestens einer der Reste  $\text{P}^1$ ,  $\text{P}^2$  gleich Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl bedeutet, auch Verbindungen mit unterschiedlichen mesogenen Gruppen M besitzen.

Erfindungsgemäß werden auch Zusammensetzungen beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man

35

(iii) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt oder

40

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt,

45

## 22

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle jeweils mindestens einer der Reste  $P^1$  oder  $P^2$  der Formeln IIIa und IIIb Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist, und

- 5 (iv) den aus (iii) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

Die solchermaßen erhältliche Komponente (iii) der erfindungsgemäß  
 10 erhältlichen Zusammensetzung kann man dabei als eine spezielle Komponente (i) der entsprechenden erfindungsgemäßen Zusammensetzung betrachten, in welcher bestimmte Verbindungen der Formel I sowohl hinsichtlich ihrer Identität als auch ihres Mischungsverhältnisses zueinander in festgelegter Weise vorliegen.

15

Durch das Verhältnis der Ausgangsverbindungen der Formeln IIa und/oder IIb sowie IIIa oder/und IIIb zueinander ist die Identität und das Verhältnis der Verbindungen der Formel I zueinander in der Komponente (iii) definiert.

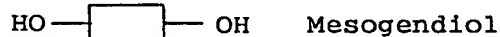
20

Die nachfolgenden Erläuterungen sollen dies exemplarisch anhand der Umsetzung eines Mesogendiols  $HO-M-OH$ , hier sind die Gruppen  $y^{31}$  und  $y^{41}$  der Verbindung der Formel IIa beide gleich  $OH$ , mit zwei verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb

25 verdeutlichen.

Nimmt man an, daß die Reaktivitäten der Verbindungen IIIa und IIIb sowohl untereinander als auch gegenüber dem Diol  $HO-M-OH$  bzw. der entsprechenden Monohydroxyzwischenstufe (einfach substituiertes Mesogendiol) vergleichbar sind, was natürlich exakt nur  
 30 gilt, wenn  $Y^{32}$  und  $Y^{42}$ ,  $A^1$  und  $A^2$  sowie  $Y^1$  und  $Y^2$  jeweils gleich sind, so läßt sich die (ideale, statistische) Verteilung der verschiedenen Verbindungen der Formel I ermitteln. Zur Vereinfachung sei an dieser Stelle definiert:

35



40

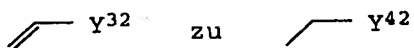
$\diagup Y^{32}$  eine Verbindung IIIa ( $P^1-Y^1-A^1-Y^{32}$ ) mit nicht näher spezifiziertem reaktivem Rest  $P^1$

45

$\diagup Y^{42}$  eine Verbindung IIIb ( $P^2-Y^2-A^2-Y^{42}$ ) mit nicht näher spezifiziertem unreaktivem Rest  $P^2$

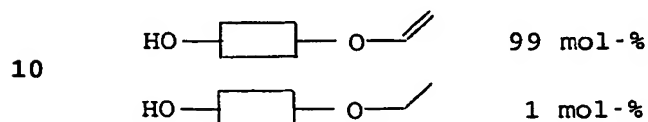
## 23

Durch Umsetzung des Diols mit einer Mischung der Verbindungen IIIa und IIb im Molverhältnis



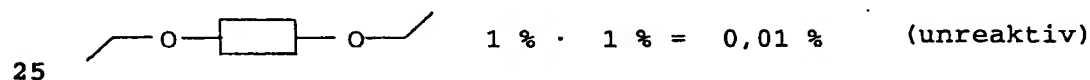
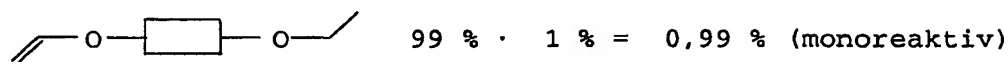
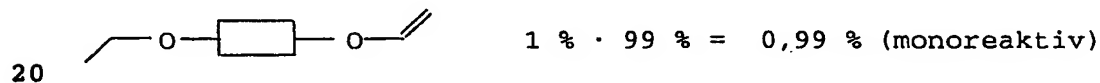
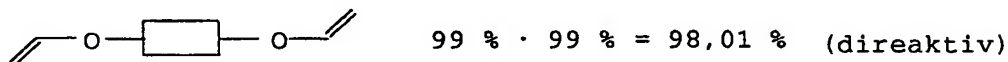
5

von beispielsweise 99:1 erhält man im Idealfall nach der Erstsubstitution folgende Verteilung



Jede dieser Zwischenverbindungen wird wiederum im obigen Verhältnis von 99:1 zweitsubstituiert, d.h.

15



Sind die beiden gemischt substituierten Produkte gleich, d.h. ist das Mesogendiol symmetrisch, so ergibt sich ein Verhältnis von Verbindungen I von 98,01 % direktiv : 1,98 % (= 2 · 0,99 %) monoreaktiv : 0,01 % unreaktiv.

30

Analog erhält man für entsprechende Mischungen im Molverhältnis 20:80 bzw. 40:60 bzw. 50:50 ein Molverhältnis der Verbindungen I zueinander von 4 % direktiv : 32 % (= 2 · 16 %) monoreaktiv : 64 % unreaktiv bzw. 16 % direktiv : 48 % (= 2 · 24 %) monoreaktiv : 36 % unreaktiv bzw. 25 % direktiv : 50 % (= 2 · 25 %) monoreaktiv : 25 % unreaktiv.

Natürlich wird unter den üblichen Bedingungen der Ethersynthese das Mesogendiol, zumindest teilweise, als Mono- oder Dianion vor-  
 40 liegen. Es lassen sich neben komplexeren Mischungen von Verbindungen IIIa und IIb auch Mischungen mehrerer Mesogendiole einsetzen. Weiter können auch Mesogenmonoole der Formel HO-M-O-A<sup>2</sup>-Y<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>, hier ist Y<sup>31</sup> der Formel IIb gleich OH, Verwendung finden. Falls gewünscht, können auch mehrere, auf solche Art  
 45 erhaltene verschiedene Komponenten (iii) miteinander in beliebiger

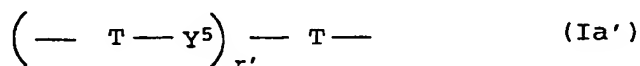
gem Verhältnis abgemischt und gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen (iv) versetzt werden.

Bezeichnet die Gruppierung  $P^2-Y^2-A^2$  eine niedrigere Alkylgruppe, wie  
 5 beispielsweise Methyl, Ethyl oder Propyl, so erfolgt bevorzugt die Umsetzung nach Variante b) des erfindungsgemäßen Verfahrens, d.h. es wird mindestens eine Verbindung der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt. Handelt es sich bei  $P^2-Y^2-A^2$  um eine Alkylgruppe wie Butyl oder höhere Homo-  
 10 loge, so wird bevorzugt nach Variante a) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgegangen, d.h. man setzt eine Verbindung der Formel IIa vorzugsweise mit z.B. Butylchlorid, Butylbromid u.a. um.

Weiter werden erfindungsgemäß beansprucht Zusammensetzungen,  
 15 welche

- (v) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin  $P^1$  und  $P^2$  reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia'

20

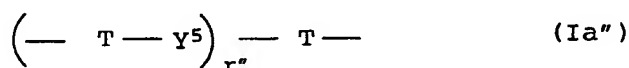


25

steht, und

mindestens eine Verbindung der Formel I, worin  $P^1$  und  $P^2$  reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia''

30



35

steht und

worin T und  $Y^5$  die Bedeutung wie in Formel Ia und  $r'$ ,  $r''$  dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia besitzen,

40

mit der Maßgabe, daß  $r'$  und  $r''$  voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen  $Y^5$  der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen  $Y^5$  der Formel Ia'' sind, und  $r'$  und  $r''$  gleich sein können, wenn sich die Formeln Ia' und Ia'' in mindestens einem Rest T  
 45 oder einer Gruppe  $Y^5$  voneinander unterscheiden, und

(vi) gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten.

Weiterhin werden erfindungsgemäß auch Zusammensetzungen beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man

5

(vii) mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIb umgesetzt oder

10

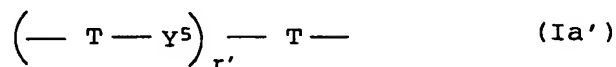
mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIb umgesetzt,

15

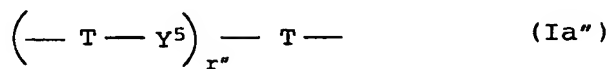
mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle die Reste P<sup>1</sup> und P<sup>2</sup> jeweils reaktive Reste bedeuten und mindestens zwei unterschiedliche mesogene Gruppen M der Formeln Ia'

20



und Ia''

25



30

vorliegen, worin T und Y<sup>5</sup> die Bedeutung wie in Formel Ia und r', r'' dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia besitzen,

35

mit der Maßgabe, daß r' und r'' voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen Y<sup>5</sup> der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen Y<sup>5</sup> der Formel Ia'' sind, und r' und r'' gleich sein können, wenn sich die Formeln Ia' und Ia'' in mindestens einem Rest T oder einer Gruppe Y<sup>5</sup> voneinander unterscheiden, und

40

(viii) den aus (vii) resultierenden Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

45

## 26

In analoger Weise, wie bereits weiter oben erwähnt, kann man auch hier die Komponente (vii) der erhaltenen Zusammensetzung als spezielle Komponente (v) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ansehen.

5

Diese erfindungsgemäßen sowie erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen enthalten nur direaktive Verbindungen I, also nur Verbindungen, in welchen beide Reste P<sup>1</sup> und P<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche reaktive Gruppen darstellen, sowie mindestens zwei

10 Verbindungen der Formel I, welche verschiedene mesogene Gruppen M besitzen.

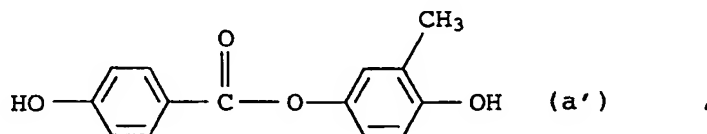
Die nachfolgenden Beispiele sollen der genaueren begrifflichen Definition dienen.

15

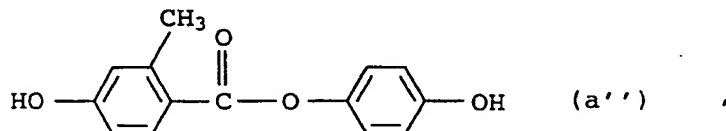
Beispiel a): Identität und Nichtidentität mesogener Gruppen M

Betrachtet man die Mesogendiole der Formeln a' und a''

20



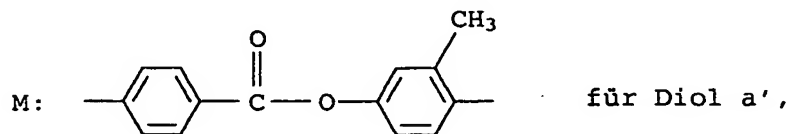
25



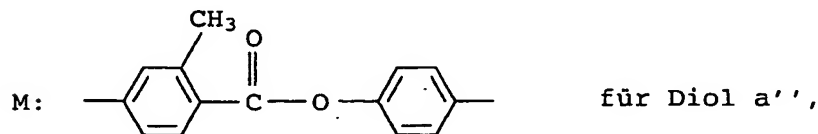
30 so haben darin die Variablen entsprechend der Formel IIa die Bedeutung:

y<sup>31</sup>, y<sup>42</sup>: -OH für die Dirole a' und a''

35



40



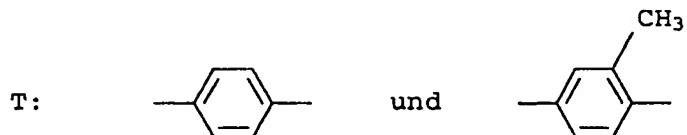
45

27

wobei für die mesogene Gruppe M des Diols a' die Variablen entsprechend der Formel Ia' wiederum bedeuten:

r': gleich 1

5



10

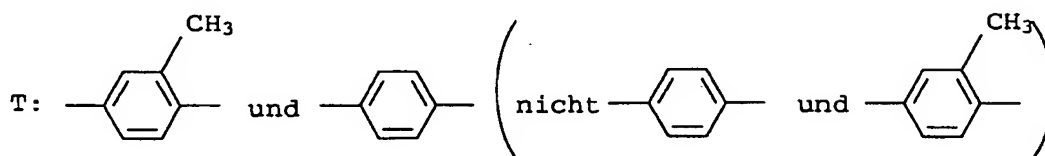


15

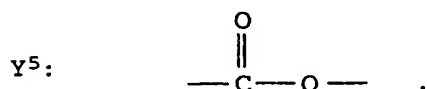
und für die mesogene Gruppe M des Diols a'' die Variablen entsprechend der Formel Ia'' bedeuten:

r': gleich 1

20

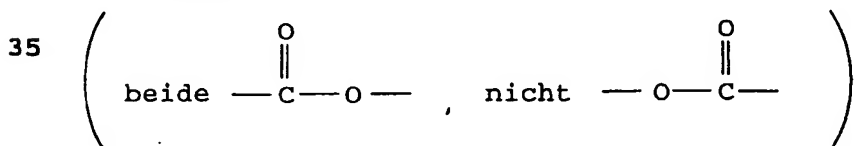


25



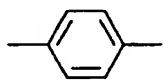
30

Die mesogenen Gruppen der Diole a' und a'' stimmen daher zwar in den Werten von r' und r'' (beide gleich 1) sowie der Bedeutung der Gruppen Y<sup>5</sup>



40 überein, unterscheiden sich aber in den Gruppen T dadurch, daß der in Formel a' links stehende "Kern" die Bedeutung

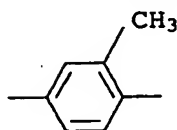
45



28

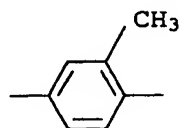
der rechts stehende "Kern" die Bedeutung

5



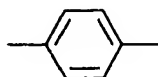
hat, während diese Abfolge in Formel a'' vertauscht und entsprechend

10



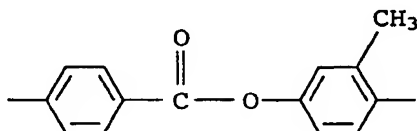
und

15



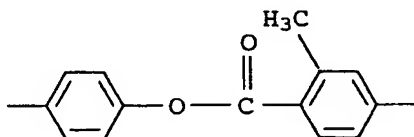
20 ist. Zeichnet man die Formel für die mesogene Gruppe des Diols a'' in äquivalenter Weise um, so ergibt sich im Vergleich zum unveränderten Formelbild der mesogenen Gruppe des Diols a' folgendes Bild:

25



für Diol a',

30

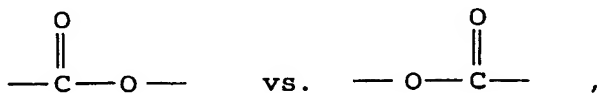


für Diol a''.

35

Die mesogenen Gruppen unterscheiden sich dann hinsichtlich der Gruppe Y<sup>5</sup>, also

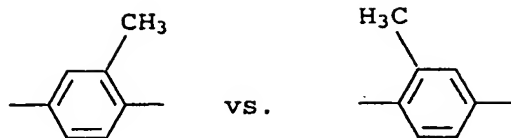
40



45 und des jeweils rechtsstehenden Restes T bzw. des jeweils rechts stehenden "Kerns", also

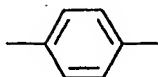


29



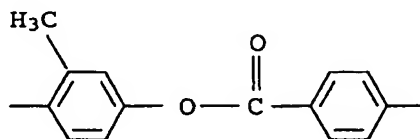
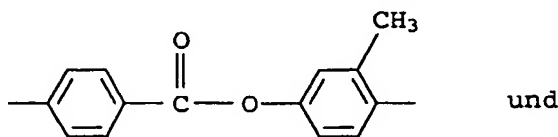
Übereinstimmung besteht dagegen im Wert von  $r'$  und  $r''$  (beide gleich 1) und des links stehenden Restes in beiden Fällen

10

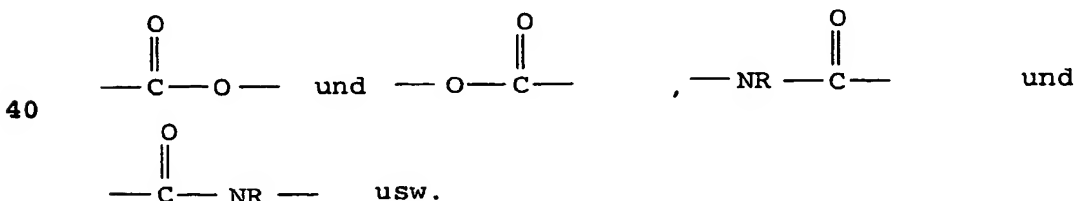


15 Als Resultat bleibt in beiden Fällen bestehen, daß sich die mesogenen Gruppen M der beiden Dirole a' und a'', auch durch Umzeichnen der Formeln, nicht ineinander überführen lassen und somit nicht identisch sind.

20 Andererseits sind die mesogenen Gruppen



trotz scheinbarer Unterschiedlichkeit, identisch, was sich durch äquivalentes Umzeichnen eines Formelbildes leicht zeigen läßt. In der Definition der Gruppen  $Y^1$ ,  $Y^2$  und  $Y^5$  wurde dem durch Aufzählung von Gruppen wie

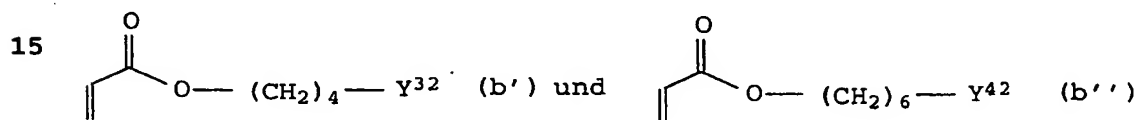


## 30

Rechnung getragen. Für die Beurteilung der Identität von mesogenen Gruppen im Sinne dieser Anmeldung muß daher immer eine mögliche Polarität der Reste T und Gruppen  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^5$  sowie gegebenenfalls adäquates Umzeichnen der Formel/der Formeln der betrachteten Gruppen M beachtet werden.

Beispiel b):

Setzt man beispielsweise eine Mischung der oben gezeigten Mesogendiole  $a'$  und  $a''$  im Verhältnis 50 Mol-% : 50 Mol-% mit einer stöchiometrischen Menge einer Mischung von Verbindungen der Formeln  $b'$  und  $b''$



20 ( $P^1-Y^1$ - und  $P^2-Y^2$ - der Formeln IIIa und IIIb entsprechen dabei reaktiven Acrylat-Resten,  $A^1$  und  $A^2$  Spacern mit 4 bzw. 6 C-Atomen) im Verhältnis von ebenfalls 50 Mol-% : 50 Mol-% verfahrensgemäß um, so ergeben sich die folgenden Verbindungen (vorausgesetzt ist hier wiederum, daß die Reaktivitäten der Verbindungen  $b'$  und  $b''$

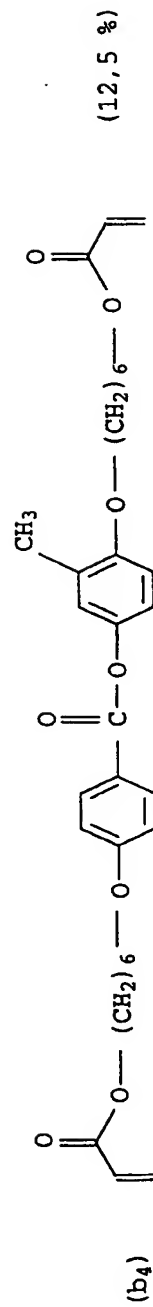
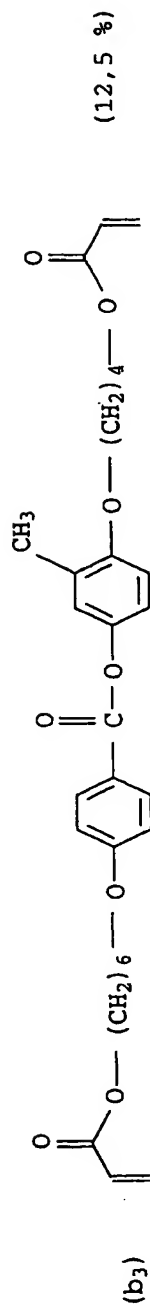
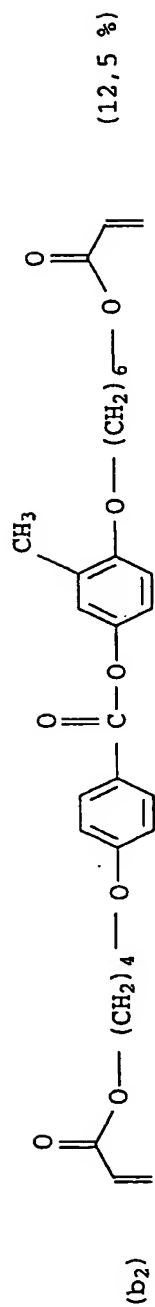
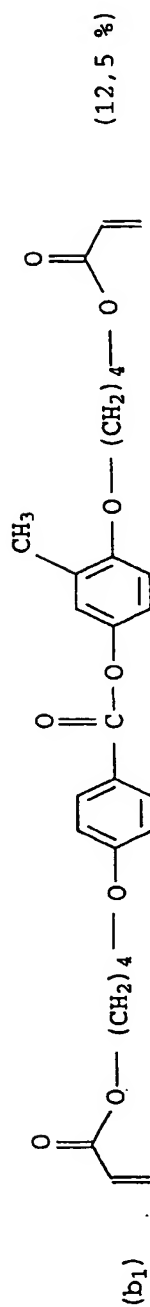
25 jeweils untereinander und gegenüber den Mesogendiolen  $a'$  und  $a''$  sowie den Monohydroxy-Zwischenprodukten vergleichbar sind):

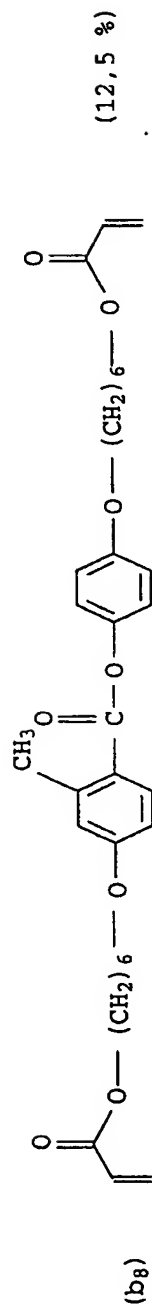
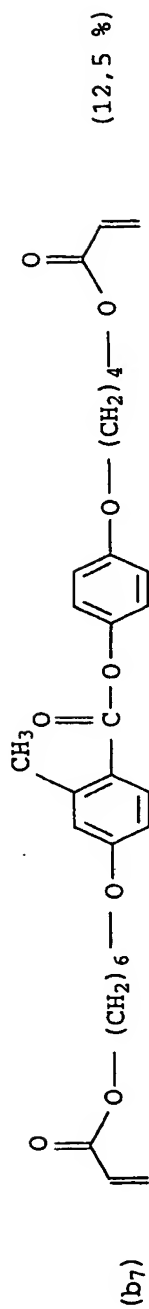
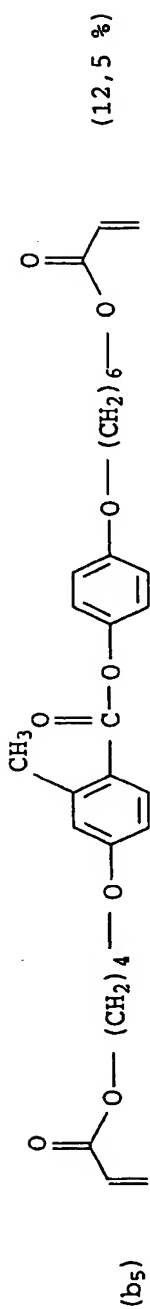
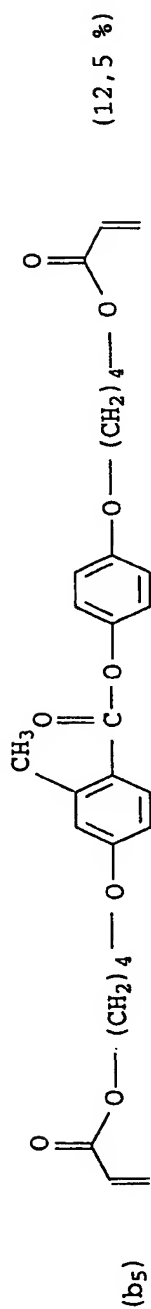
30

35

40

45





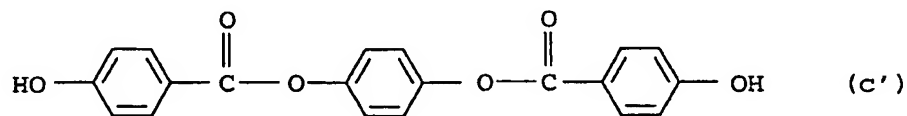
Während beispielsweise durch Abmischung der reinen Verbindungen  $b_4$  und  $b_8$  in beliebigem Verhältnis eine Komponente (v) und, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen (vi), eine erfindungs-  
5 gemäß Zusammensetzung bereitgestellt wird, ist, entsprechend der oben beschriebenen Umsetzung, Komponente (vii) einer erfindungs- gemäß erhältlichen Zusammensetzung durch das Spektrum der unterschiedlichen Produkte (hier beispielsweise Verbindungen  $b_1$  bis  $b_8$ ) sowie deren prozentualen Anteilen festgelegt. In Klammern sind  
10 hierbei hinter den Formeln der Verbindungen  $b_1$  bis  $b_8$  die theoretisch zu erwartenden prozentualen Anteile angegeben. Die tatsächlichen Anteile können natürlich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Ausgangs- und Zwischenprodukte von diesen Werten abweichen.

15

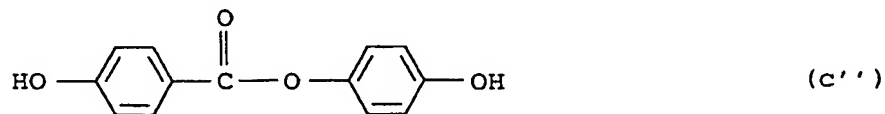
Beispiel c):

Setzt man beispielsweise eine Mischung der Mesogendiole  $c'$  und  $c''$

20



25

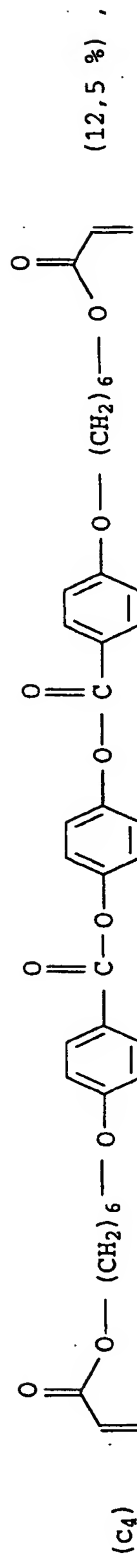
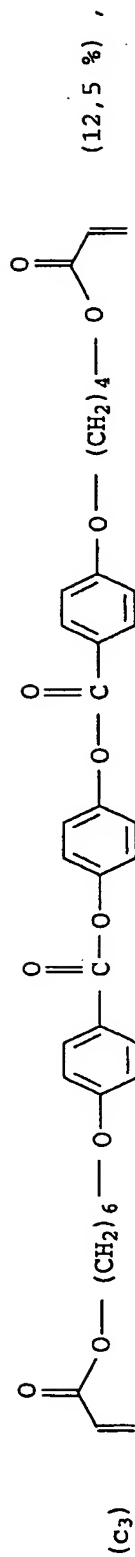
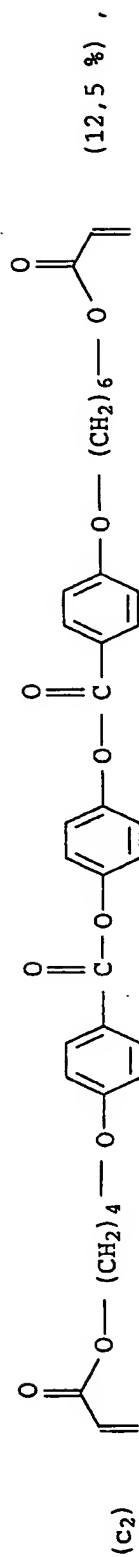
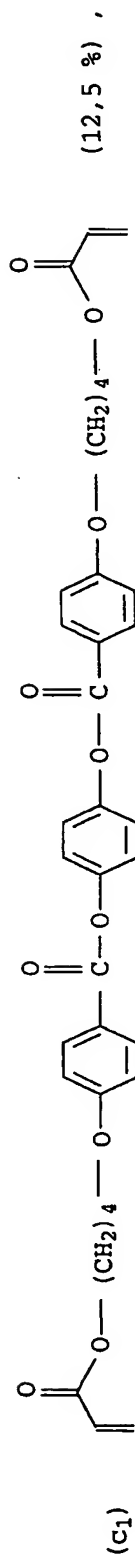


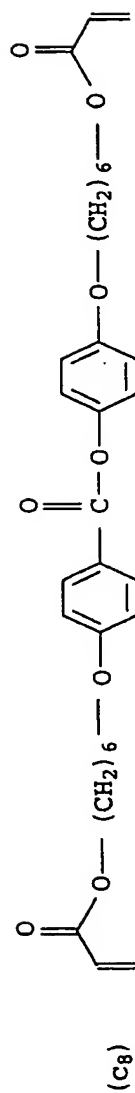
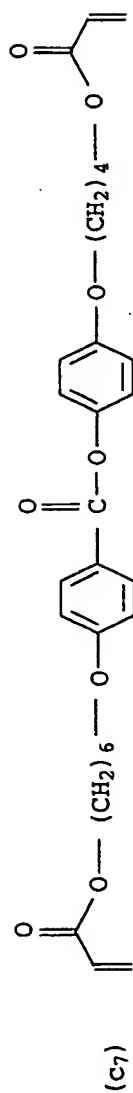
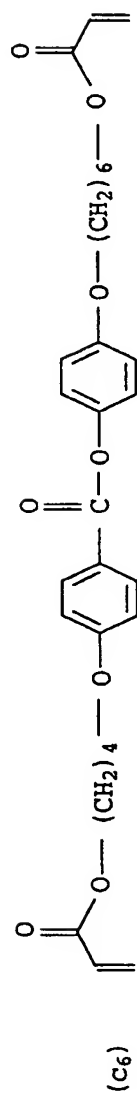
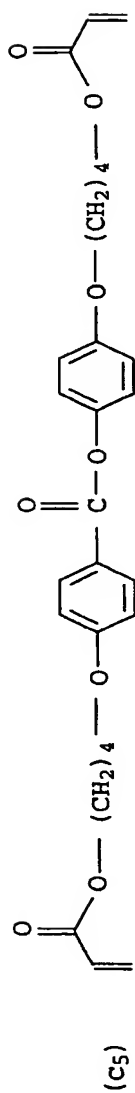
30

in einem Molverhältnis von 50 % : 50 % mit derselben Mischung der Verbindungen  $b'$  und  $b''$  wie in Beispiel b) in stöchiometrischen Mengen um, so erhält man, unter den in Beispiel b) erwähnten Vor-  
35 aussetzungen, die folgenden Verbindungen:

40

45



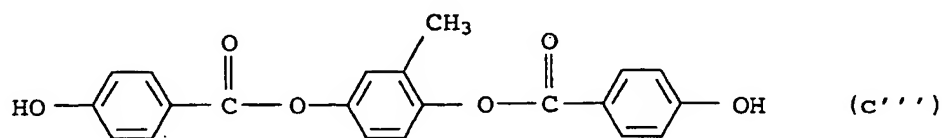


Hierbei ist zu beachten, daß die Verbindungen  $c_2$  und  $c_3$ , wegen der Symmetrie der mesogenen Gruppe M, identisch sind und somit nur sieben chemisch unterschiedliche Verbindungen (der Formel I) resultieren. Das theoretische Verhältnis dieser Verbindungen  $c_1$  bis  $c_8$  liegt daher bei  $c_1:(c_2+c_3):c_4:c_5:c_6:c_7:c_8$  gleich 12,5 %:25 %:12,5 %:12,5 %:12,5 %:12,5 %:12,5 %. Natürlich gilt bezüglich der Zahlenwerte dieses Verhältnisses auch hier das bereits oben Erwähnte.

10

Bei Ersatz des Mesogendiols  $c'$  durch ein unsymmetrisches Mesogendiol der Formel

15



20

erhält man bei analoger Umsetzung anstelle der chemischen identischen Verbindungen  $c_2$  und  $c_3$  die chemisch unterschiedlichen Verbindungen  $c_2^*$  und  $c_3^*$

25

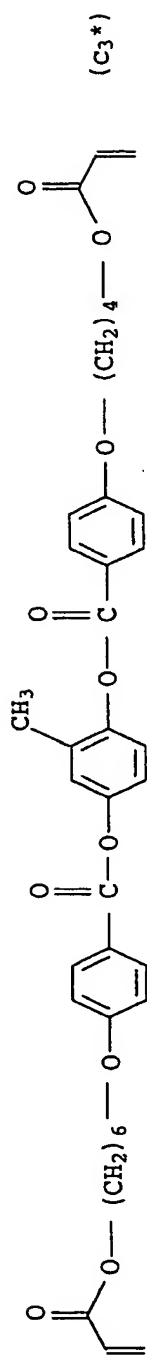
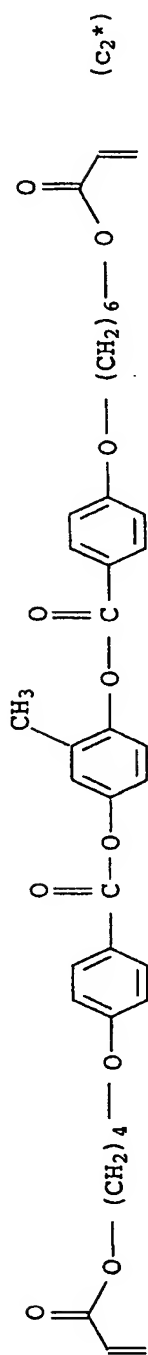
30

35

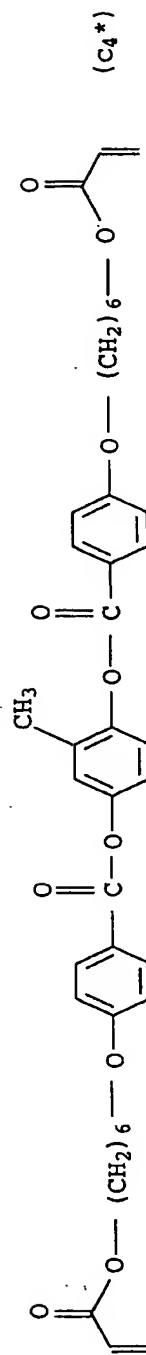
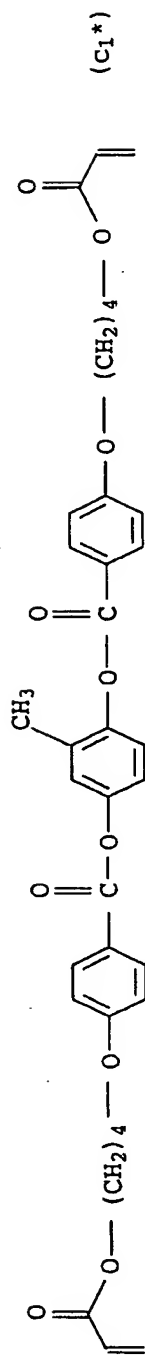
40

45





neben den zu c<sub>1</sub> und c<sub>4</sub> analogen Verbindungen c<sub>1</sub>\* und c<sub>4</sub>\*



Wie auch bei den bereits weiter oben angesprochenen Zusammensetzungen, in welchen mindestens einer der Reste  $P^1$  oder  $P^2$  eine unreaktive Gruppe bedeutet, lassen sich auch hier komplexe

- 5 Mischungen von Verbindungen IIIa und IIIb mit reaktiven Resten  $P^1$  und  $P^2$  einsetzen. Soll die Vielfalt der durch die Umsetzung von Mesogendiolen mit Verbindungen IIIa und/oder IIIb erhältlichen, direaktiven Verbindungen der Formel I gezielt eingeschränkt werden, kann es wünschenswert sein, ein monoreaktives Monool der
- 10 Formel  $HO-M-Y^2-A^2-P^2$  ( $Y^{31}$  in Formel IIb gleich OH,  $P^2$  in Formel IIb ist ein reaktiver Rest) als Mesogen-Komponente oder auch Mischungen solcher monoreaktiven Monoole einzusetzen. Beispielsweise können dies Verbindungen wie die nachfolgend aufgeführten Verbindungen  $d_1$  bis  $d_8$  oder auch Mischungen solcher Verbindungen
- 15 sein.

20

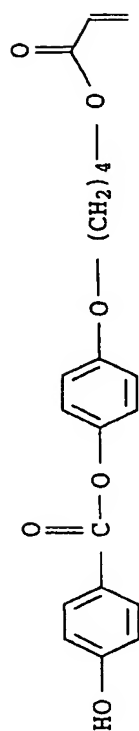
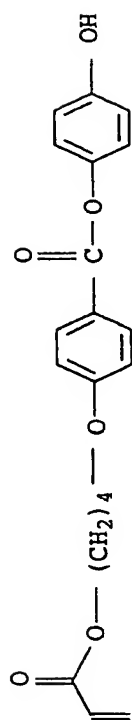
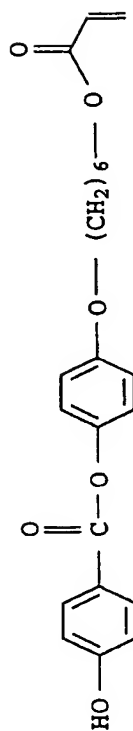
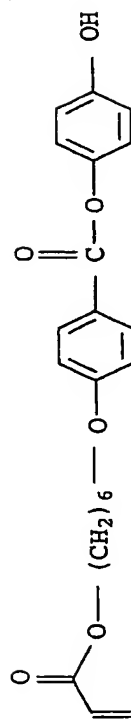
25

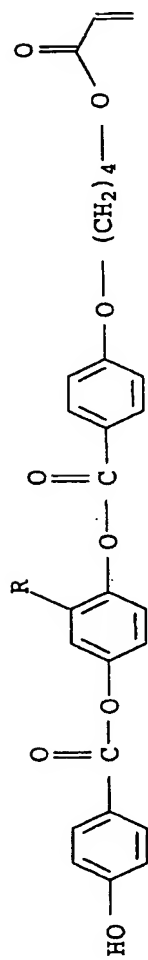
30

35

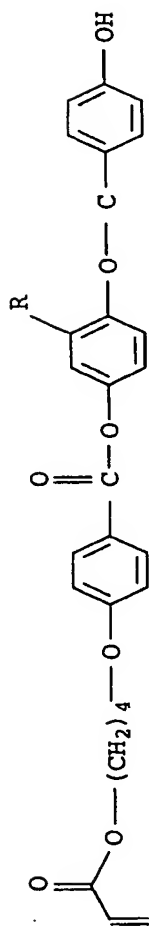
40

45

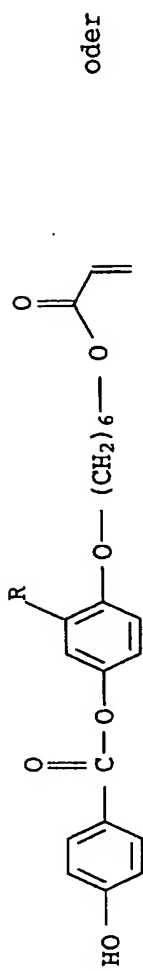
(d<sub>1</sub>)(d<sub>2</sub>)(d<sub>3</sub>)(d<sub>4</sub>)



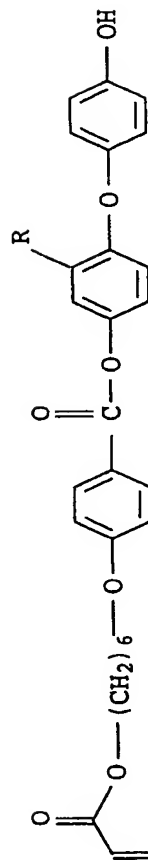
(d5)



(d6)



(d7)



(d8)

oder

R hat dabei die Bedeutung der möglichen Substituenten der Ringe Z in den bereits weiter oben beschriebenen besonders bevorzugten mesogenen Gruppen M. Die Verbindungen  $d_5$  und  $d_6$  sowie  $d_7$  und  $d_8$  sind natürlich für den Fall, daß R gleich Wasserstoff ist, jeweils identisch.

Zur Herstellung solcher Monoole kann man sich in Analogie zum Herstellbeispiel 43 der Schrift WO 97/00600 die unterschiedlichen Löslichkeiten des Ausgangsdiols und des Monohydroxyzwischenprodukts in unterschiedlichen Lösungsmitteln zunutze machen und mit einem mehrfachen Überschuß des Diols gegenüber der verwendeten Verbindung IIIa (oder IIb) arbeiten, wodurch eine einfache gegenüber einer zweifachen Substitution des Diols begünstigt wird.

Das überschüssige Diol läßt sich nach der Umsetzung dann entweder aus dem Filtrat wiedergewinnen oder durch Zugabe eines geeigneten Verdünnungsmittels ausfällen, wobei dann umgekehrt das Monohydroxy-Zwischenprodukt entsprechend als Feststoff anfällt oder im Verdünnungsmittel löslich ist.

20

Erfindungsgemäß werden weiterhin Zusammensetzungen beansprucht, welche

(ix) Verbindungen der allgemeinen Formel I, welche maximal zwei unterschiedliche Gruppierungen  $P^1-Y^1-A^1$ - und  $P^2-Y^2-A^2$ - enthalten, wobei mindestens ein Rest  $P^1$  oder  $P^2$  dieser Gruppierungen ein reaktiver Rest sein muß und

(x) gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten.

30

Weiter werden Zusammensetzungen beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man

(xi) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIb umgesetzt oder

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder

40

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIb umgesetzt,

45

42

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle mindestens einer der Reste  $P^1$  oder  $P^2$  der Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb ein reaktiver Rest ist, und

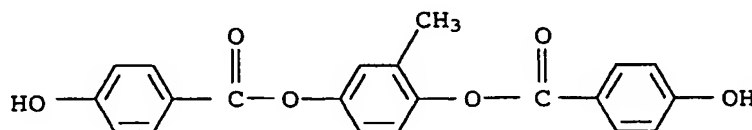
- 5 (xii) den aus (xi) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

Die Komponente (xi) der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen wird durch Umsetzung von ein oder mehreren Mesogendiolen mit einer Verbindung IIIa (oder äquivalent dazu IIIb) oder einer binären Mischung von Verbindungen IIIa und IIIb erhalten. Wichtig ist dabei natürlich, daß bei Einsatz einer Verbindung IIIa diese über einen reaktiven Rest  $P^1$  verfügt, da andernfalls die in der Komponente (xi) vorliegenden Verbindungen I nicht mehr im Sinne der vorliegenden Erfindung einer Polymerisation unterzogen werden können. Sinngemäß gilt dies selbstverständlich auch für die Verbindungen I der Komponente (ix) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

20

Während für die Verbindungen I in Komponente (ix) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nur Einschränkungen hinsichtlich der Mindestzahl reaktiver Reste  $P^1$ ,  $P^2$  (nämlich 1) und der Maximalzahl unterschiedlicher Gruppierungen  $P^1-A^1-Y^1$  und  $P^2-A^2-Y^2$  (nämlich 2), nicht aber hinsichtlich der Vielfalt unterschiedlicher Verbindungen I sowie ihrer Anteile an Komponente (ix) bestehen, wird die Art, Anzahl und das Verhältnis von Verbindungen I der Komponente (xi) der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen wiederum durch die eingesetzten Edukte und deren Verhältnisse zueinander bestimmt. Beispielsweise ist hier die stöchiometrische Umsetzung des Diols

35

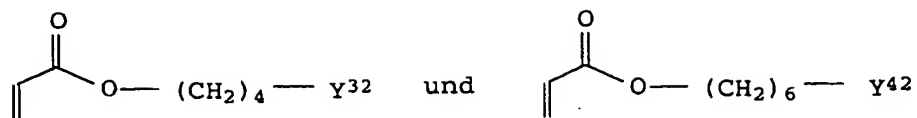


mit einer Mischung aus 80 Mol-% : 20 Mol-% der Verbindungen

40

45

43



5

beschrieben.

Es resultiert eine Mischung von Verbindungen, welche durch Formel I umfaßt sind. Hinsichtlich der theoretisch abgeleiteten Anteile, welche in Mol-% hinter den Einzelverbindungen  $e_1$  bis  $e_4$  in Klammern angegeben sind, gelten auch hier wieder die bereits oben gemachten Annahmen:

15

20

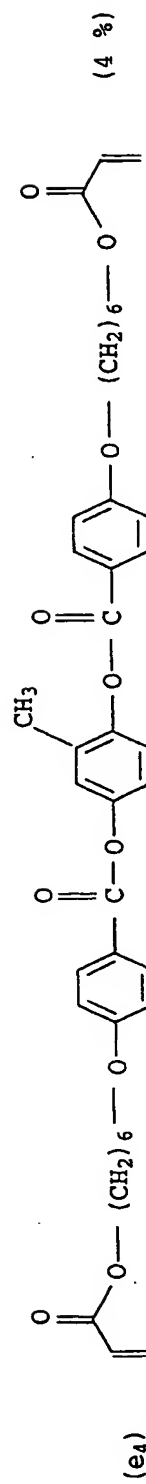
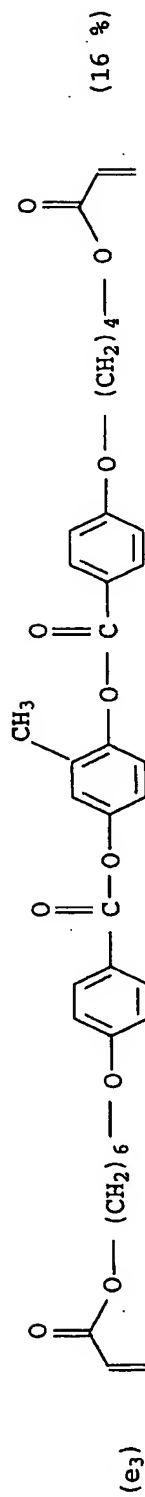
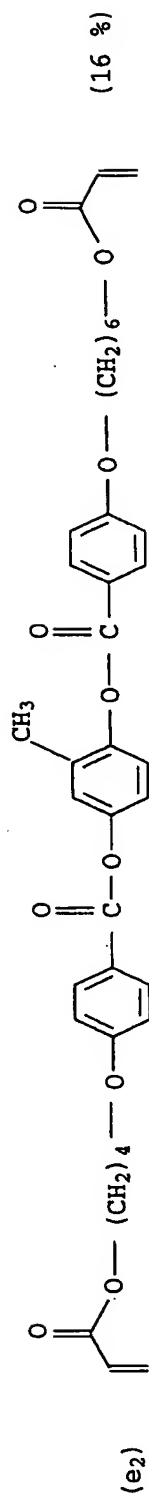
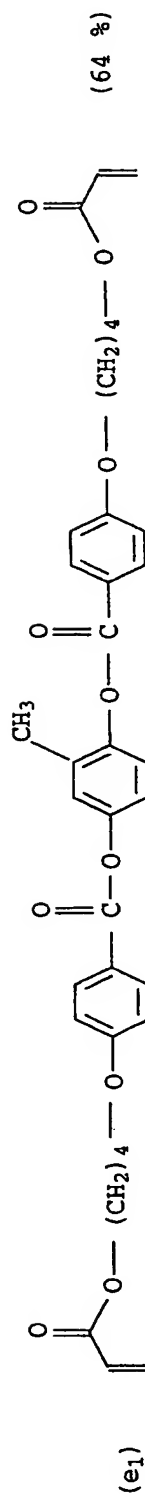
25

30

35

40

45

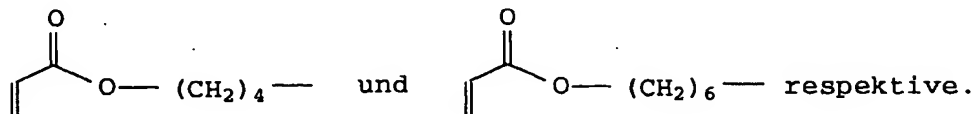




45

Die maximal zwei unterschiedlichen Gruppierungen  $P^1-Y^1-A^1$  und  $P^2-Y^2-A^2$  sind hierbei

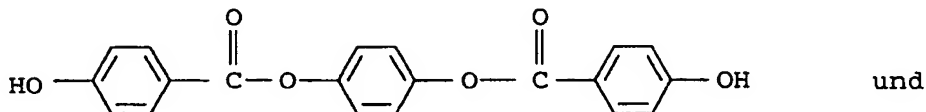
5



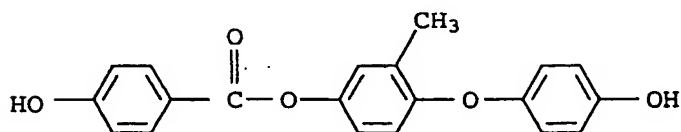
10

Wird beispielsweise eine Mischung aus den Mesogendiolen

15

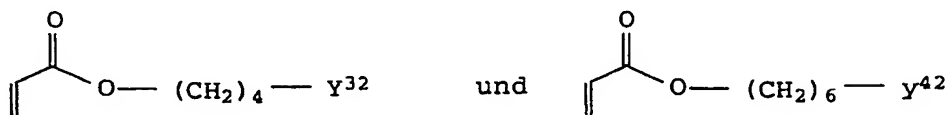


20



25 im Verhältnis von 20 Mol-% : 80 Mol-% respektive mit der vorher genannten Mischung der Verbindungen

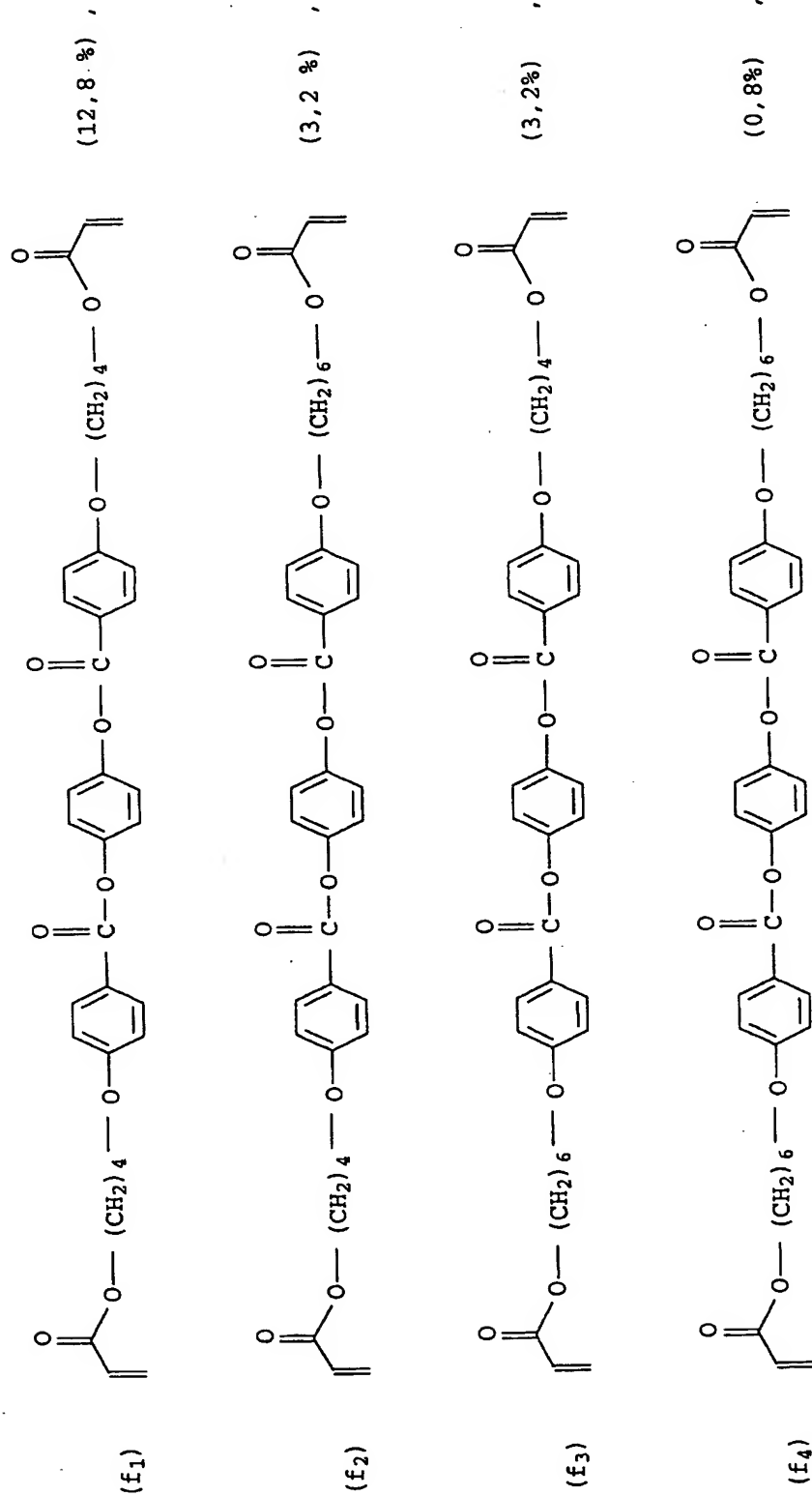
30

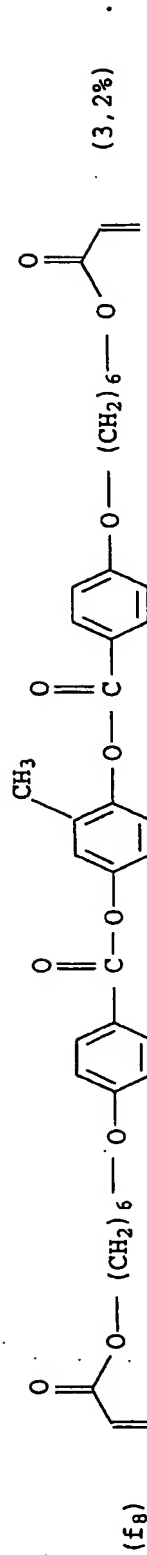
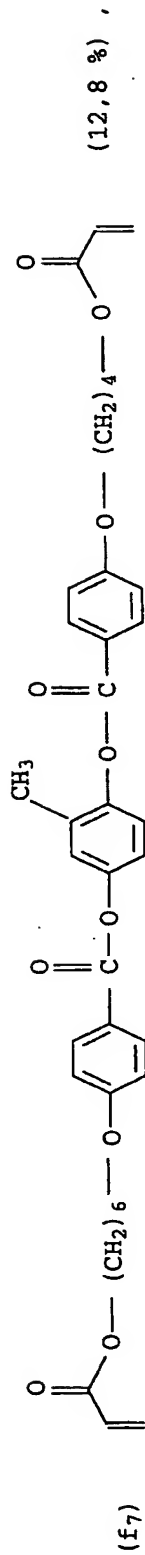
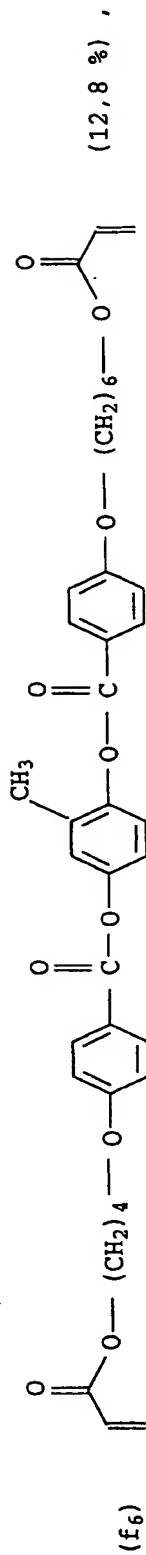
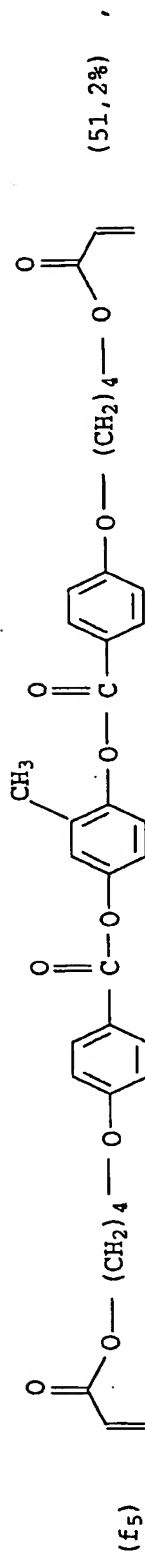


zur Umsetzung gebracht, erhält man (mit den entsprechenden theoretischen Anteilen in Mol-% in Klammern) eine Mischung der nachfolgenden Verbindungen  $f_1$  bis  $f_8$ :

40

45





Hier ist wieder zu berücksichtigen, daß die Verbindungen  $f_2$  und  $f_3$  wegen des symmetrischen Mesogendiols natürlich identisch sind.

- 5 Mischt man die Komponente (xi) einer erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung, beispielsweise bestehend aus den Verbindungen  $e_1$  bis  $e_4$  in den angegebenen (theoretischen) Anteilen, mit der Komponente (xi) einer weiteren erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung, beispielsweise bestehend aus den Verbindungen  $f_1$  bis  $f_8$  in den angegebenen (theoretischen) Anteilen, in einem frei wählbaren Verhältnis miteinander, so erhält man eine Mischung von Verbindungen I, die als Komponente (ix) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufzufassen ist. Durch eine einzige, gezielte Umsetzung von Mesogendiolen mit den entsprechenden Verbindungen
- 10 IIIa und IIIb läßt sich dann solch eine Komponente (ix) mit den darin in speziellem Verhältnis vorliegenden Verbindungen der Formel I in der Regel nicht herstellen.

- Selbstverständlich können alle aufgeführten erfindungsgemäßen sowie erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen jeweils untereinander oder auch miteinander gemischt werden um z.B. Eigenschaften wie Viskosität, Vernetzungsgrad der daraus hergestellten Polymere, flüssigkristalline Phasenbreiten usw. den jeweiligen Erfordernissen anzupassen.

- 25 Die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen der Formel I oder die Mischungen aus solchen Verbindungen sowie die erfindungsgemäßen und die erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen können weitere Zusätze enthalten.

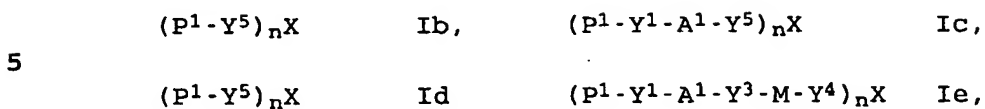
- 30 Als solche können ein oder mehrere chirale Verbindungen dienen.

- Auf diese Weise entstehen cholesterische, flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und
- 35 beispielsweise in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen finden besonders als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel Verwendung.

- 40 Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Verbindungen sind ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.

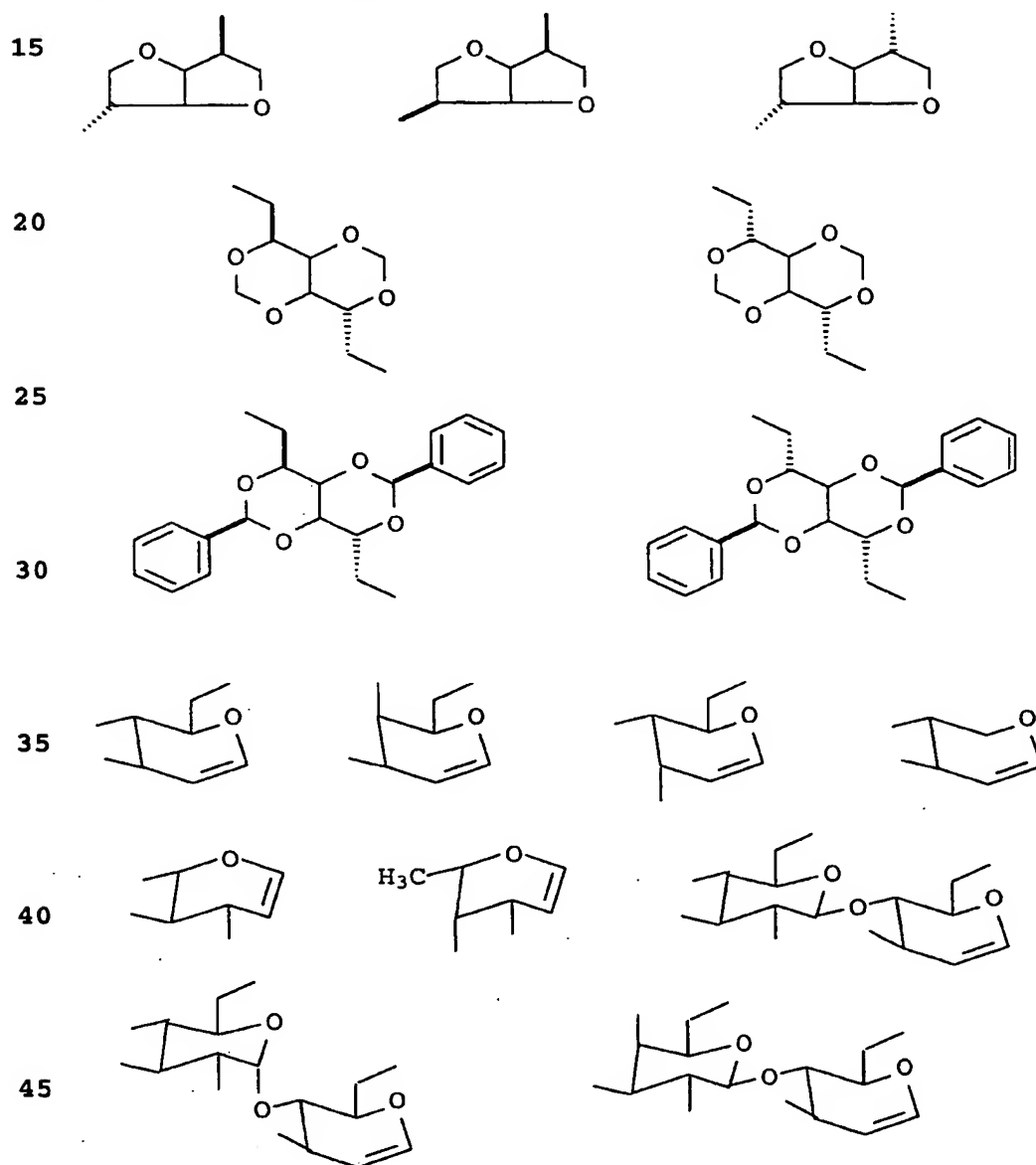
49

Bevorzugte chirale Verbindungen sind z.B. solche der allgemeinen Formeln Ib, Ic, Id, Ie



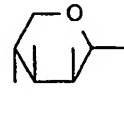
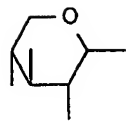
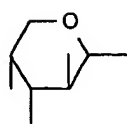
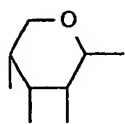
in welchen die Variablen  $P^1$ ,  $Y^1$ ,  $A^1$ ,  $Y^5$ ,  $M$  die Bedeutung wie für die Formeln I und Ia angegeben haben,  $n$  für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,  $X$  ein  $n$ -wertiger chiraler Rest ist und  $Y^3$  und  $Y^4$  die für  $Y^1$  und  $Y^2$  angegebene Bedeutung haben.

Reste  $X$  sind beispielsweise

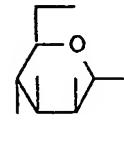
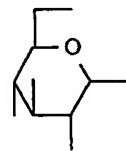
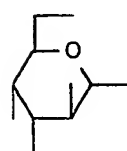
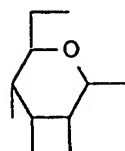


50

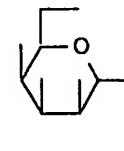
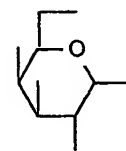
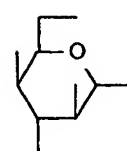
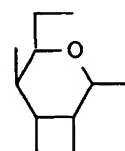
5



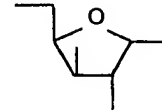
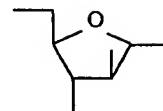
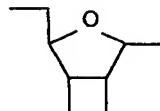
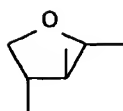
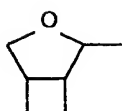
10



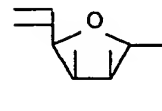
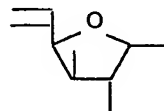
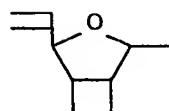
15



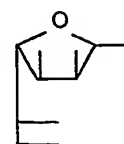
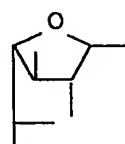
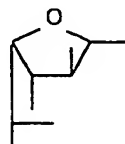
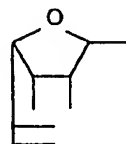
20



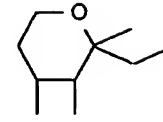
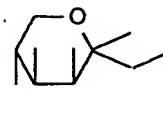
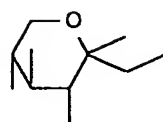
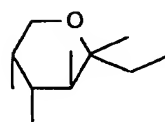
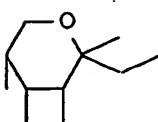
25



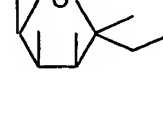
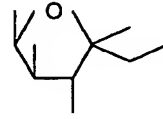
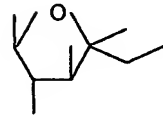
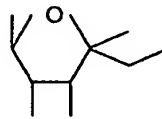
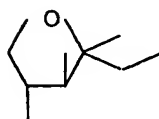
30



35

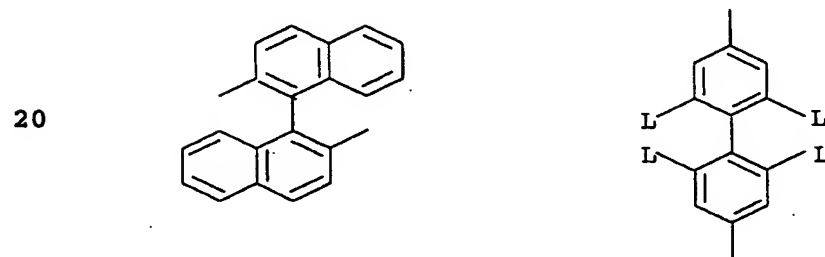
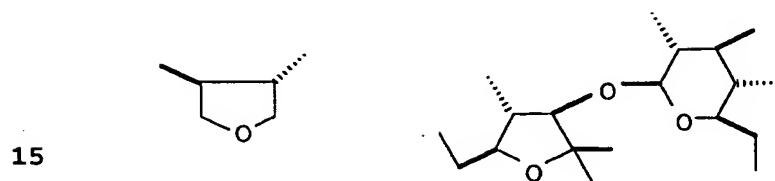
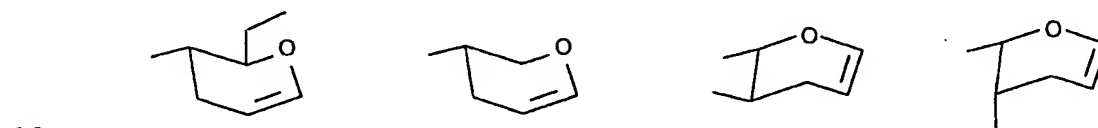
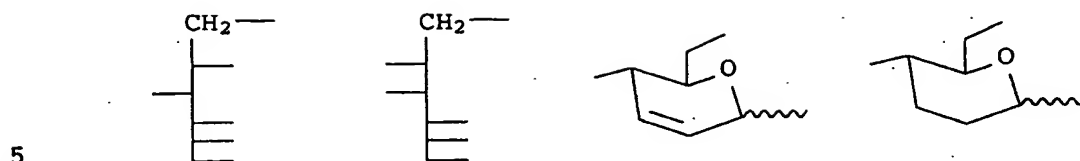


40



45

51

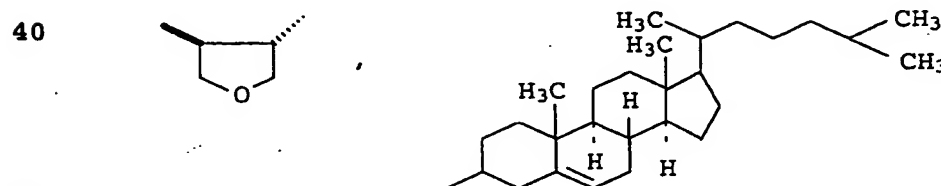
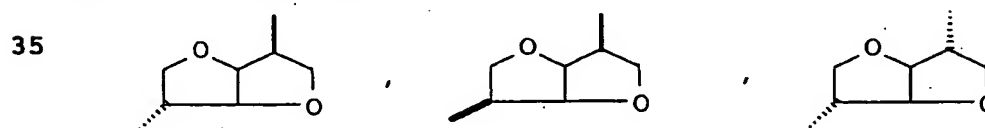


25 wobei

L C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

30 (Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

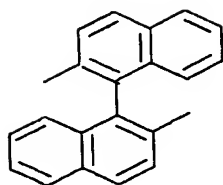
Besonders bevorzugt sind



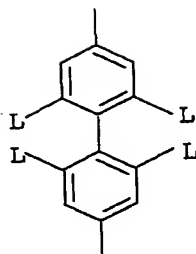
45

52

5



oder



- 10 Diese und weitere chirale Komponenten sind beispielsweise in den Schriften WO 95/16007, DE-A 1 95 20 660 und DE-A 1 95 20 704 genannt.

- Die verfahrensgemäß hergestellten flüssigkristallinen
- 15 Verbindungen der Formel I oder deren Mischungen sowie die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen enthalten die genannten chiralen Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungen oder Zusammensetzungen.

- 20 Als weitere Zusätze können auch flüssigkristalline Verbindungen oder Mischungen daraus zugegeben werden, die in den Schriften WO 95/22586, WO 95/24454, WO 95/24455, WO 96/30352 und WO 97/00600 aufgeführt sind, oder flüssigkristalline Mischungen
- 25 die entsprechend dem in der Schrift WO 96/04351 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

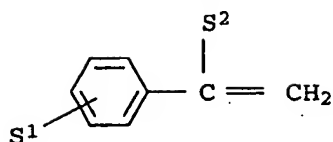
- Polymerisiert man die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen oder deren Mischungen oder die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, so läßt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann je nach polymerisierbarer Gruppe z.B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den flüssigkristallinen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren.

- 35 Diese Monomeren können andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, wie z.B. die in den bereits weiter oben zitierten Schriften beschriebenen flüssigkristallinen Verbindungen, chirale Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel sein. In Frage kommen
- 40 hierbei als Monomere:

vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol oder Styrolerivate der allgemeinen Formel



53



5

in der S<sup>1</sup> und S<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

Acrylnitril, Methacrylnitril, Cyanacrylnitril;

10

C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester der Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure sowie  
 15 Cyanacrylsäure; weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und -methacrylat.

Als Vernetzungsmittel (vernetzende Monomere) kann man einsetzen bi- oder polyfunktionelle Verbindungen mit mindestens 2 ole-  
 20 finischen Doppelbindungen, beispielsweise Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglycols und des Butan-1,4-diols, Methacrylsäureester oder Acrylsäureester von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben  
 25 den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc.,  
 30 Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan,  
 35 Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Weiter kommen in Frage Polyester(meth)acrylate, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

40

Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind  
 45 dem Fachmann bekannt. Als Dicarbonsäuren können Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie

## 54

Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Poly-  
 5 glykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Weiterhin kann es sich bei den Vernetzungsmitteln (vernetzenden Monomeren) z.B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln..

10

Epoxid(meth)acrylate sind z.B. solche wie sie durch dem Fachmann bekannte Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

15

Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um dem Fachmann ebenfalls bekannte Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten.

20 Weiterhin kommen als Vernetzungsmittel (vernetzende Monomere) in Frage 1,4-Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols der nachstehenden Formel



bekannt unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat, sowie die Allylester der Acrylsäure, der Methacrylsäure und der Cyana-

30 crylsäure.

Setzt man Vernetzungsmittel (vernetzendes Monomer) ein, so muß es in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepaßt werden, daß einerseits ein zufriedenstellender gewünschter Effekt  
 35 erreicht wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht zu stark beeinträchtigt wird. Die Menge des möglicherweise einzusetzenden Vernetzungsmittels hängt in der Regel von der Verwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten kann eine größere Menge Vernetzungsmittel, zur Herstellung  
 40 thermoplastischer Schichten eine geringere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft sein. Die Menge des Vernetzungsmittels läßt sich dabei in der Regel durch wenige Vorversuche ermitteln. Üblicherweise wird man aber versuchen, den Anteil an Vernetzungsmittel (vernetzendem Monomer) klein zu halten oder darauf ganz zu ver-  
 45 zichten.

## 55

Eine weitere Modifizierung der aus den flüssigkristallinen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen hergestellten Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe, wie z.B. Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, Entlüfter, 5 Rheologiehilfsmittel oder auch Haftvermittler, vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfsstoffe sind z.B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den 10 gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln. 15

Werden die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen oder deren Mischungen oder die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen einer photochemischen Polymerisation 20 unterworfen, so kann man als weitere Zusätze Photoinitiatoren einsetzen. Beispiele hierfür sind die unter den Markennamen Lucirin®, Irgacure® und Darocure® kommerziell verfügbaren Substanzen, wie etwa Lucirin® TPO, Irgacure® 184, Irgacure® 369, Irgacure® 907 und Darocure® 1173. Die Initiatoren werden dabei in 25 üblichen Mengen eingesetzt, was einem Anteil von etwa 0,5 bis 5,0 Gew.-% an der zu polymerisierenden Mischung oder Zusammensetzung entspricht.

30 Den verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, sowie den erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen können als weitere Zusätze auch noch Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise 35 auch kommerziell erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

Weitere Zusätze können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

40 Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen, wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß. Bei den organischen Verbindungen kommen in Frage z.B. Pigmente oder Farbstoffe aus der Klasse der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierten Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthaloderivate, 45

cyaninpigmente oder basischen Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

Als weitere Pigmente kommen in Frage Effektgeber wie Aluminium-  
5 oder Glimmerflakes oder auch Pigmente wie z.B. die unter den  
Namen Iriodin® und Paliocrom® kommerziell erhältlichen Perlglanz-  
und Effektpigmente.

Weiter können übliche Füllstoffe wie Kreide, Talkum, Gips, Baryt  
10 usw. zugesetzt werden.

Werden den flüssigkristallinen Verbindungen oder deren Mischungen  
sowie den erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen  
Zusammensetzungen weitere Zusätze wie die oben beschriebenen Ver-  
15 netzungsmittel und/oder Monomeren und/oder eine oder mehrere der  
ebenfalls bereits oben beschriebenen chiralen Verbindungen zuge-  
geben, so sind letztere in einem Anteil von 0 bis 50 Gew.-%,  
bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% zugegen. Der Anteil der Vernetzungsmittel  
und/oder Monomeren beträgt 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0  
20 bis 20 Gew.-%, wobei sich die Summe der Anteile der flüssig-  
kristallinen Verbindungen, der Vernetzungsmittel und/oder Monomeren  
sowie der chiralen Verbindungen natürlich zu 100 Gew.-% ergänzen muß  
und sich die Anteile auf die Gesamtmenge der solchermaßen erhaltenen  
Mischungen beziehen.

25 Erfindungsgemäß wird weiter ein Verfahren zum Bedrucken von  
Gegenständen oder zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssig-  
kristallinem Ordnungszustand auf Gegenständen beansprucht, das  
dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine flüssigkristalline  
30 Verbindung der Formel I oder Mischungen aus Verbindungen der  
Formel I, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren,  
gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäße  
oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen  
auf ein Substrat aufbringt, gegebenenfalls eine Orientierung her-  
35 beiführt und dann die auf das Substrat aufgebrachten Verbindungen  
oder Mischungen der Verbindungen, gegebenenfalls in Mischung mit  
weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen polymerisiert.

Weitere geeignete Verfahrensweisen zur Beschichtung von Substra-  
40 ten lassen sich auch z.B. der Schrift WO 96/02597 entnehmen.

Die flüssigkristalline Orientierung entsteht entweder spontan  
während des Auftragens oder sie wird durch bekannte physikalische  
Methoden wie z.B. Rakeln oder Anlegen eines elektrischen oder  
45 magnetischen Feldes erreicht.

- Wird beispielsweise an den Einsatz der verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen sowie der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen im Bereich des Siebdrucks oder Flexodrucks gedacht, so läßt sich
- 5 deren Viskosität durch den Zusatz von Verdünnungsmitteln reduzieren. Abgesehen von der Verwendung von Rheologiehilfsmitteln und ähnlich wirkenden Additiven, besteht eine weitere Möglichkeit, die Viskositäten der flüssigkristallinen Verbindungen, Mischungen und Zusammensetzungen zu beeinflussen, darin,
- 10 Mischungen von solchen Verbindungen herzustellen, die sich in der Zahl der Kerne ihrer mesogenen Gruppen M unterscheiden. Beispielsweise zeigen Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen mit "dreikernigen" und "zweikernigen" mesogenen Gruppen M, abhängig von deren Mischungsverhältnis, eine mehr oder
- 15 weniger erniedrigte Viskosität gegenüber der reinen "dreikernigen" Verbindung oder einer Mischung aus "dreikernigen" Verbindungen (bezüglich der "Kerne" der mesogenen Gruppen M wurden bereits eingangs Erläuterungen gegeben). In umgekehrter Betrachtung ergibt sich natürlich die Möglichkeit, die Viskosi-
- 20 tät von beispielsweise "zweikernigen" Verbindungen oder deren Mischungen durch Anwesenheit entsprechender Mengen drei- oder höher-"kerniger" flüssigkristalliner Verbindungen mehr oder weniger zu erhöhen. Höhere Viskositäten sind etwa im Bereich des Offsetdrucks und Buchdrucks erwünscht.
- 25 Beansprucht werden weiterhin auch Gegenstände, welche durch Bedrucken oder Beschichten mittels des vorstehend genannten, erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind.
- 30 Weiter werden beansprucht die Verwendungen der verfahrensgemäß hergestellten flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bau-
- 35 elemente, wie z.B. Filter oder Polarisatoren für LCD-Displays, sowie für die Herstellung flüssigkristalliner Farbmittel, die z.B. im Druckbereich oder der Automobillackiertechnik Anwendung finden.
- 40 Erfindungsgemäß werden außerdem flüssigkristalline Farbmittel beansprucht, welche flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach den erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäß
- 45 oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen enthalten.

Im Hinblick auf lösungsmittelarme und damit u.a. auch umwelt- und anwenderfreundlichere Formulierungen werden vermehrt Emulsionen und Dispersionen verwendet. Diese besitzen in der Regel deutlich geringere Viskositäten als konventionelle Formulierungen und sind  
5 daher gerade im Hinblick auf die Lackierung mittels Spritz-techniken interessant.

Daher werden weiter wäßrige Emulsionen oder Dispersionen beansprucht, die flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder  
10 eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäße oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen sowie weitere, für die Herstellung von Emulsionen oder Dispersionen üblicherweise  
15 verwendete Hilfsstoffe enthalten. Die Herstellung von Dispersionen, welche u.a. flüssigkristalline Verbindungen enthalten, wird beispielsweise in der Schrift WO 96/02597 dargelegt und läßt sich sinngemäß auch auf die hier beanspruchten Dispersionen und Emulsionen übertragen.

20

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsionen und Dispersionen können dabei neben den flüssigkristallinen Verbindungen und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, wie z.B. die genannten chiralen Verbindungen, Vernetzungsmittel, Monomeren, Pigmente, Farbstoffe,  
25 Füllstoffe, Prozeßhilfsmittel oder Photoinitiatoren gewünschtenfalls zusätzliche Hilfsmittel enthalten, wie z.B. Lichtschutzmittel und Konservierungsmittel. Der Gehalt an Verbindungen der Formel I oder Mischungen aus diesen Verbindungen, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren bereits angeführten Zusätzen, oder  
30 erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen in den erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsionen oder Dispersionen, die sich auch als Farben für Innen- und Außenanstriche eignen, beträgt im allgemeinen zwischen 20 und 95 Gew.-%.

35 Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz von Emulgier- und/oder Dispergiermitteln als weiteren Hilfsstoffen.

Als solche werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinyl-  
40 pyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetatgehalt, Celluloseether, Gelatine oder Mischungen dieser Stoffe eingesetzt. Besonders bevorzugte Emul-  
45 gier- und/oder Dispergiermittel mit der Funktion als Schutzkolloide sind Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Molprozent und/oder ein Vinyl-

pyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymeres mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gewichtsprozent.

Es können sowohl nichtionische wie, in besonderen Fällen, auch  
5 ionische Emulgatoren/Dispergatoren verwendet werden. Bevorzugte  
Dispergatoren sind längerkettige Alkohole oder Phenole unterschiedlichen Ethoxy- und/oder Propoxylierungsgrades (Addukte von  
4 bis 50 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid). Besonders vorteilhaft sind Kombinationen der oben genannten Schutzkolloide mit  
10 derartigen Emulgatoren/Dispergatoren, da mit ihnen sehr feinteilige Emulsionen/Dispersionen erhalten werden.

Weitere geeignete Emulgier-/Dispergiermittel sind beispielsweise  
Dihexylsulfosuccinat, Sulfosuccinathalbest, die Natriumsalze  
15 der Dodecylbenzolsulfonsäure und der Pentadecansulfonsäure,  
Kaliumoleat, Natriumlaurylsulfat, Alkylpolyglykoside, Isooctylphenol, Isononylphenol, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>Fettalkohole und Fettalkoholalkoxy-  
late.

20 Besonders geeignet sind weiterhin Emulgier-/Dispergierhilfsmittel auf Polysiloxanbasis.

Die beschriebenen Emulgier-/Dispergierhilfsmittel eignen sich zur  
Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Es ist jedoch auch mög-  
25 lich, Emulsionen oder Dispersionen auf der Grundlage von Wasser-  
in-Öl-Emulsionen herzustellen. Für derartige Emulsionen oder  
Dispersionen eignen sich besonders Emulgatoren und Emulgatorgemische, wie sie z.B. in EP-A 0 623 630 beschrieben sind. Geeignete  
Emulgier-/Dispergierhilfsmittel sind weiterhin Sorbitanmono-  
30 stearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantristearat, Sorbitanmono-  
oleat, Sorbitansesquioleat, Polyoxyethylensorbitolether, Poly-  
oxyethylencetylether, Polyoxyethylenstearylether und Polyoxyethylenoleylether.

35 Die erfindungsgemäßen Emulsionen können auch Miniemulsionen sein. Miniemulsionen haben den Vorteil, besonders stabile Emulsionen auszubilden und sind daher besonders lagerstabil. Zur Herstellung der Miniemulsionen werden beispielsweise die vorher beschriebenen Emulsionen, die typischerweise Tröpfchendurchmesser im Mikro-  
40 meterbereich aufweisen, mit Hilfe eines Hochdruckhomogenisators homogenisiert. Auf diese Weise erhält man Emulsionen mit Tröpfchendurchmesser im Bereich von einigen Hundert nm, bei denen über Wochen keine Phasentrennung zu beobachten ist.

45 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen oder Dispersionen werden die flüssigkristallinen Verbindungen oder deren Mischungen, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen,

- oder Zusammensetzungen, gewünschtenfalls mit einer geringen Menge eines Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methyl-ethylketon, den Propanolen, den Butanolen, Ethylacetat, Butylacetat, Methylenchlorid, den Xylole oder Toluol oder auch Wasser 5 vermischt, um die Viskosität herabzusetzen. Vorzugsweise werden jedoch die besagten flüssigkristalline Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen direkt mit dem Emulgier-/Dispergierhilfsmittel, welches auch als wäßrige Lösung zugegeben werden kann, versetzt. Die resultierende Mischung wird z.B. durch Rühren intensiv 10 homogenisiert. Anschließend wird Wasser zugegeben und wiederum gründlich homogenisiert. Die Menge des Wassers richtet sich nach der gewünschten Verwendung. Vorzugsweise werden 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% Wasser zugegeben, bezogen auf die Gesamtmenge der fertigen Emulsion oder Dispersion. 15 Die Emulsionen/Dispersionen können zur Verarbeitung mit Wasser, dem wiederum ein Emulgier-/Dispergierhilfsmittel zugesetzt werden kann, auf die gewünschte Viskosität und Farbmittelkonzentration verdünnt werden.
- 20 Zur Härtung der aus der Emulsion/Dispersion gebildeten Filme sind wie für die Lackmischungen thermische Verfahren oder Strahlungsverfahren wie Licht- oder Elektronenstrahlhärtung, möglich, je nach Art der polymerisierbaren Gruppen. Auch für die härtbaren Dispersionsfilme ist die Zugabe von Polymerisationsinitiatoren 25 vorteilhaft, wie sie für die Lackmischungen beschrieben sind.

- Der Vorteil der Dispersionsbeschichtungen liegt in ihrer leichten Verarbeitbarkeit. Die Dispersionen weisen niedrige Viskositäten auf, können lösungsmittelfrei hergestellt werden und erfordern 30 daher keine Lüftungseinrichtungen und können durch alle bekannten, einfachen Auftragstechniken wie Streichen, Rollen, Spritzen, Drucken, Tauchen oder durch einen Gießspalt aufgetragen werden. Auch aus der Dispersion heraus tritt nach dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eine spontane Orientierung auf, so daß, 35 bei Anwesenheit geeigneter Zusätze, wie z.B. chiralen Verbindungen, ein gewünschter, vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbeindruck entstehen kann.

- Beansprucht werden weiter Pigmente, die dadurch erhältlich sind, 40 daß man die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen als dünnen Film auf einem Substrat polymerisiert, die polymere Masse vom Substrat ablöst und auf Pigment-Teilchengröße 45 zerkleinert.



## 61

Die Filmdicken werden während der Herstellung so gewählt, daß die fertigen Pigmentteilchen Dicken von 0,5 bis 50 µm, bevorzugt 1 bis 25 µm, besonders bevorzugt 2 bis 10 µm besitzen. Die mittleren Durchmesser der Pigmentteilchen liegen bei Werten, die der 5 3- bis 100fachen Dicke der Pigmentteilchen entsprechen, d.h. das Verhältnis von mittlerem Durchmesser zur Dicke der Pigmentteilchen entspricht 3:1 bis 100:1. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 4:1 bis 25:1, besonders bevorzugt von 5:1 bis 15:1. Die Filmaufbringung kann hierbei z.B. durch Verwendung eines Rakels 10 erfolgen. Typische Spaltbreiten betragen hierbei 7,5 bis 400 µm.

Durch Gießtechniken, die beispielsweise in der Herstellung von Magnetbändern üblich sind, lassen sich Filmdicken von wenigen µm einstellen. Je nachdem, welche flüchtigen Zusätze in welchen Men- 15 gen bei der Filmherstellung zugegen sind, betragen dann die Dicken im fertigen Pigmentteilchen mehr oder weniger große Bruchteile dieser "Naßfilmdicken".

Vorteilhaft ist es, wenn man durch geeignete Verfahrensweisen die 20 Abmessung sowie Form der nach der Polymerisation vorliegenden Produkte bereits vor der Polymerisation festlegt. Die durch eine nachfolgende Zerkleinerung sowie Klassierung der polymeren Produkte auftretenden Verluste vor allem durch das Anfallen von zu feinteiligem Material können so weitgehend vermieden werden.

25 Besonders bevorzugt werden daher Pigmente, welche dadurch erhältlich sind, daß man flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäße 30 oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen mittels Druckverfahren auf ein Substrat aufbringt, wobei durch das Druckverfahren die spätere Pigmentform und Pigmentabmessung vorgegeben wird, die besagten Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen 35 der Polymerisation unterwirft und die polymeren Produkte danach vom Substrat ablöst. Hinsichtlich der Pigmentabmessungen gilt auch hier das bereits oben erwähnte.

Verfahrensweisen, um entsprechend ausgebildete Pigmente herzustellen, sind z.B. in den älteren deutschen Anmeldungen 40 196 02 795.0 und 196 02 848.5 beschrieben.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Pigmente sind nicht nur in konventionellen sondern auch in Wasserbasis-Lacken einsetzbar. Bei- 45 spiele für solche Formulierungen, in welchen die erfindungs-

## 62

gemäßen Pigmente als Effektgeber eingesetzt werden können, sind in den Schriften WO 95/29961 und WO 95/29962 dargelegt.

## Beispiele

5

Beispiele:

Zeichenerklärung:

n.b. nicht bestimmt	cr kristallin
s smektisch	i isotrop
10 n nematisch	ch cholesterisch

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens wird folgende Notation verwendet:

15 Beispiel a): cr 78-83 n 87-88 i bedeutet,  
daß die kristalline Phase (cr) zwischen 78 und 83°C mit der nematischen Phase (n) koexistent ist. Zwischen 87 und 88°C ist das Koexistenzgebiet zwischen nematischer und isotroper Phase (i), d.h. der "Klärpunkt" (eigentlich Klärbereich) liegt bei 87 bis  
20 88°C. Oberhalb 88°C liegt eine isotrope, "geklärte" Schmelze vor.

Beispiel b): cr 77 i bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) bei  
25 77°C in eine isotrope Phase (i)  $\rightleftharpoons$  Schmelze übergeht.

Beispiel c): cr 115 (n 95); bedeutet,  
daß die kristalline Phase (cr) bei 115°C in eine isotrope Phase (i)  $\rightleftharpoons$  Schmelze übergeht, welche beim Abkühlen eine unterkühlte Schmelze mit nematischen Eigenschaften ausbildet. Diese nematische Phase geht  
30 beim erneuten Aufheizen bei 95°C in eine isotrope Phase (i) über.

35 Das Phasenverhalten der Verbindungen bzw. Mischungen wurde polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Temperatur-Kontrolle erfolgte mittels eines Heiztisches vom Typ FP 80/82 der Fa. Mettler.

40

45

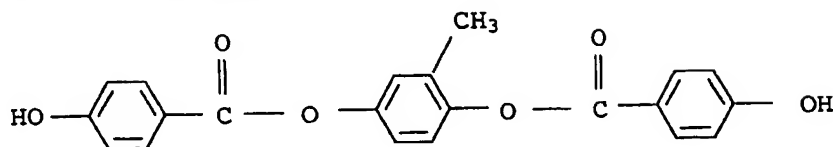
## 63

## Herstellung der Ausgangsverbindungen

## Beispiel 1a

## 5 Herstellung des Mesogendiols

10



entsprechend einer Verbindung der Formel IIa

- 15 A) In 760 ml Xylol werden 232,9 g (1,69 mol) p-Hydroxybenzoesäure, 104,6 g (0,84 mol) Methylhydrochinon und 13,5 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingetragen. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff inertisiert und anschließend unter Rühren aufgeheizt. Man erhitzt 8 h unter Rückfluß, wobei 30,5 ml Wasser ausgekreist werden. Der Ansatz wird auf eine Innentemperatur von 90°C abgekühlt die anschließende Wasserdampfdestillation so lange fortgeführt, bis kein Xylol mehr übergeht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur trägt man 100 g NaHCO<sub>3</sub> ein und filtriert das Rohprodukt ab. Es wird mit 10 l Wasser nachgewaschen und man erhält nach der Trocknung 300,8 g (entsprechend einer Ausbeute von 98,4 %) eines Produkts, welches eine Reinheit von 95,8 % (HPLC) besitzt.

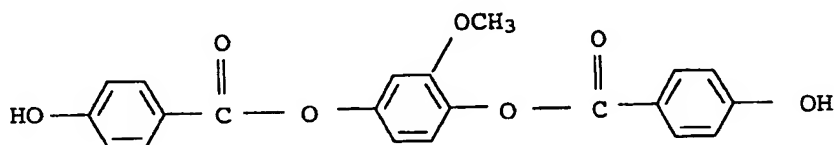
- 20 B) Es wird anfangs entsprechend A) verfahren. Nach dem Auskreisen des Wassers erfolgt jedoch direkt Abkühlung auf Raumtemperatur, Abfiltrieren des Rohprodukts und Nachwaschung mit Methanol, wodurch das Produkt in einer Reinheit von über 99 % (HPLC) erhalten wird.

## Beispiele 1b und 1c

35

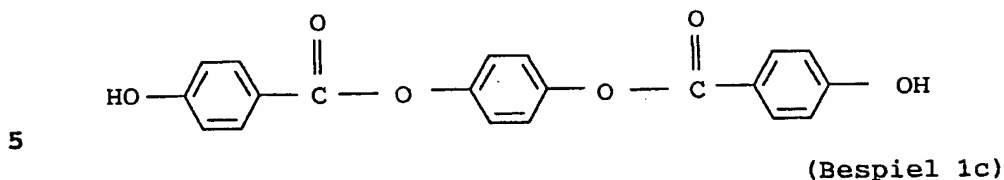
## Herstellung der Mesogendiole

40



(Beispiel 1b)

45 und



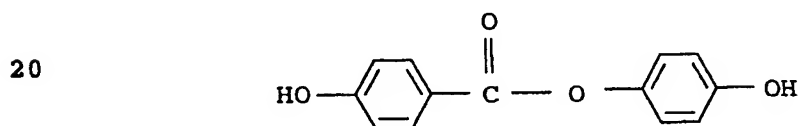
entsprechend Verbindungen der Formel IIa.

10

Die Herstellung der Verbindungen erfolgte analog zu den Herstellvarianten A) oder B) des Beispiels 1a unter Verwendung der jeweiligen molaren Menge an Methoxyhydrochinon bzw. Hydrochinon.

## 15 Beispiel 2

Herstellung des Mesogendiols



entsprechend einer Verbindung der Formel IIa.

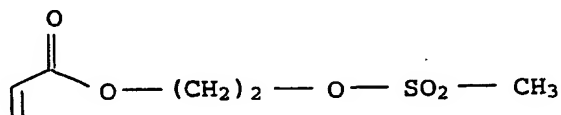
25

In 1350 ml Xylol werden 223,6 g (1,62 mol) p-Hydroxybenzoesäure, 198 g (1,8 mol) Hydrochinon und 8,4 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingetragen. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff inertisiert und anschließend unter Rühren aufgeheizt. Man erhitzt 30 6 h unter Rückfluß, wobei 29,1 ml Wasser ausgekristallisiert werden. Danach wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, das Rohprodukt abfiltriert und mit Xylol gewaschen. Nach weiterem Waschen mit 2 l Wasser/Methanol (1:1) erhält man 354,4 g (entsprechend einer Ausbeute von 95,1 %) eines Produktes, welches eine Reinheit von 35 99,1 % besitzt (HPLC).

## Beispiel 3a

Herstellung von

40



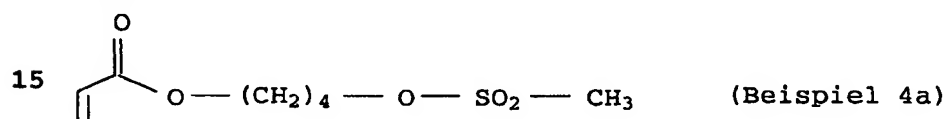
45 entsprechend einer Verbindung IIIa (oder IIIb) mit einer ausreichenden Gruppe  $Y^{32}$  (oder  $Y^{42}$ )  $H_3C-SO_3^-$ .

## 65

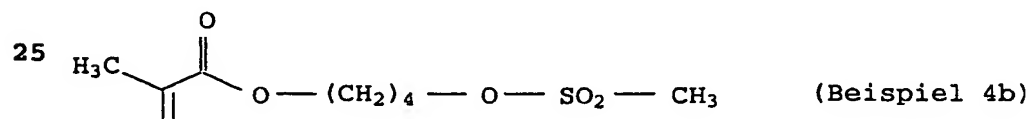
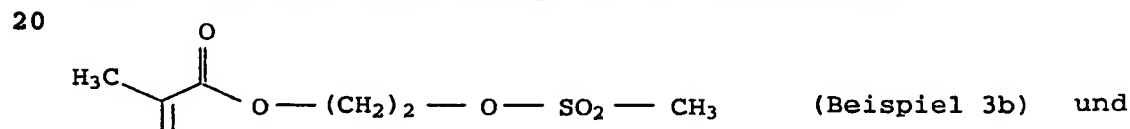
Zu 150 g (1,29 mol) 2-Hydroxyethylacrylat, 390 ml (2,58 mol) N,N-Dimethylcyclohexylamin, 0,26 g Kerobit BHT und 370 ml Toluol wird bei 0 bis 5°C eine Lösung aus 100,5 ml (1,29 mol) Methansulfonylchlorid und 300 ml Toluol zugetropft. Es wird weitere 20 min ohne Kühlung gerührt, bevor man die Reaktionsmischung auf 2,5 l verdünnt Salzsäure gießt. Nach Abtrennen der organischen Phase und Abdestillieren des Toluol erhält man 211 g (entsprechend einer Ausbeute von 84 %) eines Produkts, welches eine Reinheit von 95,6 % (gaschromatografisch bestimmt) besitzt.

10

Analog zu Beispiel 3a werden unter Verwendung der molaren Menge 4-Hydroxybutylacrylat die Verbindung



und unter Verwendung der entsprechenden molaren Menge der jeweiligen ω-Hydroxyalkylmethacrylate die Verbindungen

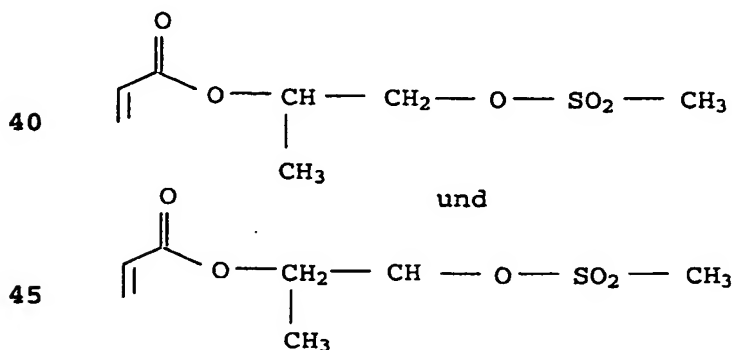


hergestellt.

30

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 3a wird eine Mischung aus 2-Hydroxy-1-methylacrylat und 2-Hydroxy-2-methylacrylat, unter Verwendung der entsprechenden molaren Mengen, zur Herstellung einer Mischung aus



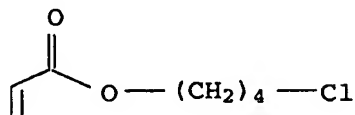
## 66

verwendet. Die Mischung der beiden isomeren Hydroxy-Ausgangsverbindungen resultiert aus der Umsetzung von Acrylsäure (oder einem Acrylsäurederivat) mit einem Gemisch der beiden isomeren Dirole, welches z.B. in der Reaktion von Propylenoxid mit Wasser erhalten werden kann.

## Beispiel 6a

## Herstellung von

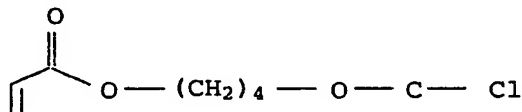
10



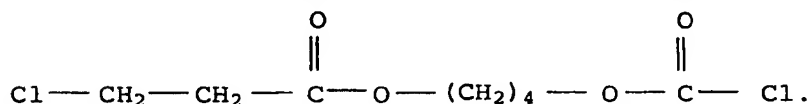
15 entsprechend einer Verbindung IIIa (oder IIIb) mit einer austretenden Gruppe  $\text{Y}^{32}$  (oder  $\text{Y}^{42}$ )  $\text{Cl}^\ominus$ .

A) Es werden 297 g (3,00 mol) Phosgen unter Eis/Kochsalzkühlung vorgelegt und 216 g (1,5 mol) Butandiolmonoacrylat  
 20 (4-Hydroxybutylacrylat) bei Eis/Kochsalzkühlung zugetropft. Anschließend wird 5 h bei Raumtemperatur unter Rückflußkühlung (Phosgen!) nachgerührt. Über Nacht wird das überschüssige Phosgen mittels  $\text{N}_2$ -Spülung ausgetragen. Man erhält  
 25 69,9 mol-% des Hauptprodukts

25



30 und 26,9 mol-% des  $\text{HCl}$ -Additionsprodukts



35

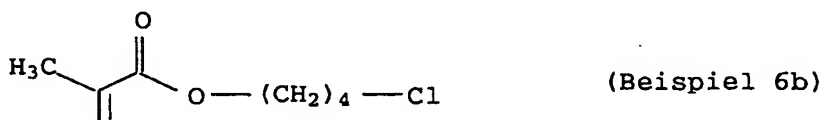
Die Anteile wurden mittels GC bestimmt.

B) In 96 ml Dimethylformamid werden 0,9 g Phenothiazin eingetragen und bei  $70^\circ\text{C}$  797,1 g eines gemäß A) erhaltenen Produktgemisches zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei ca.  $70^\circ\text{C}$   
 40 werden 265 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugegeben und es wird weitere 48 h bei  $80^\circ\text{C}$  nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet  
 45 und der Essigsäureethylester mittels Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 579,5 g Produkt (entsprechend einer

67

Ausbeute von 92,4 %) in einer Reinheit von 98,2 % (gaschromatografisch bestimmt.)

Analog zu Beispiel 6a erhält man unter Verwendung der entsprechenden molaren Menge Methacrylsäure die Verbindung

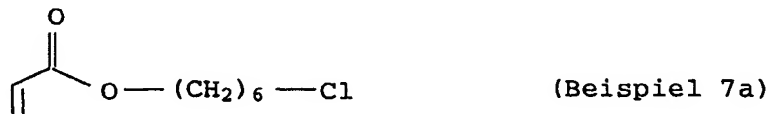


10

Beispiel 7a

Herstellung von

15

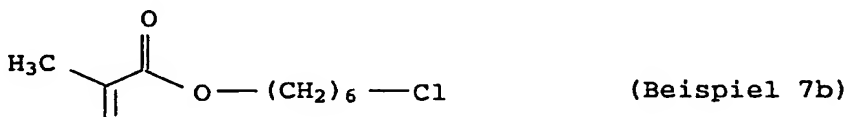


20

entsprechend einer Verbindung IIIa (oder IIIb) mit einer austretenden Gruppe  $\text{Y}^{32}$  (oder  $\text{Y}^{42} \text{Cl}^\ominus$ ).

Man erhitzt 410 g (3 mol) 6-Chlor-1-hexanol, 500 ml Methylcyclohexan, 247 ml (3,6 mol) Acrylsäure, 2,5 g Methoxyphenol, 0,3 g Kerobit® BHT und 10 g (0,05 mol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat 3 h unter Rückfluß wobei ca. 64 ml Wasser ausgekreist werden. Anschließend wird auf RT abgekühlt und der Ansatz mit einem Liter Essigsäureethylester versetzt. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt zweimal mit Wasser, zweimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und abschließend noch zweimal mit Wasser aus. Anschließend wird die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert, das Filtrat mit 0,3 g Kerobit® BHT versetzt und bei maximal 40°C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach abschließender Vakuumdestillation erhält man 500,5 g (entsprechend einer Ausbeute von 87,6 %) Produkt mit einer Reinheit von 97,4 % (GC).

Analog zu Beispiel 7a erhält man unter Verwendung der entsprechenden Molzahl Methacrylsäure die Verbindung



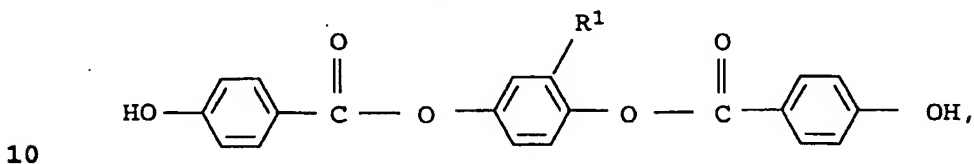
45

68

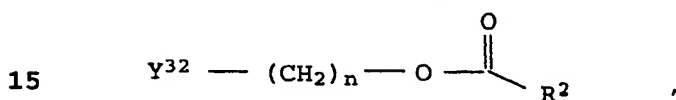
in einer Ausbeute von 75 % und einer Reinheit von 97,3 % (GC).

Herstellung flüssigkristalliner Reinverbindungen der Formel I

5 0,27 mol der Verbindung



0,59 mol der Verbindung



5,94 g (0,59 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,5 g KI und eine Spatelspitze Kero-  
bit® BHT werden in 100 ml Dimethylformamid 6 h lang bei 100°C ge-  
20 rührt. Die Reaktionsmischung wird auf verdünnte Salzsäure gegos-  
sen und das Rohprodukt abgesaugt. Zur Reinigung wird mit kaltem  
Ethanol nachgewaschen. Alternativ kann auch, zur Erzielung höhe-  
rer Reinheiten, aus Ethanol umkristallisiert werden. Nach Trock-  
nung erhält man durchweg die Produkte in Ausbeuten von 80 bis  
25 95 % mit Reinheiten von 92 bis 97 % (HPLC).

30

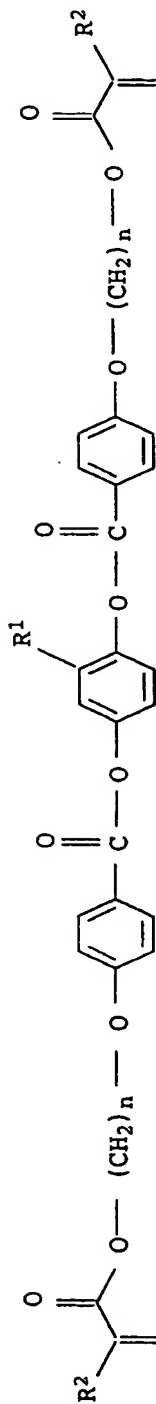
35

40

45



In Tabelle 1 sind die synthetisierten Verbindungen



und das jeweilige Phasenverhalten aufgeführt.

Tabelle 1

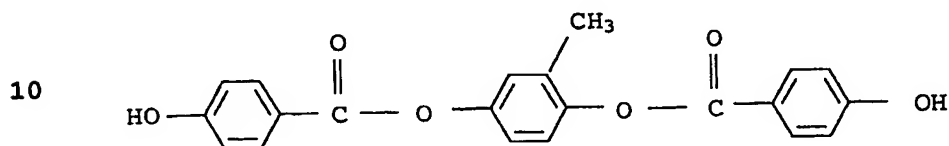
Bei- spiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	austretende Gruppe Y <sup>32</sup> (Beispiel)	Phasenverhalten
10	CH <sub>3</sub>	H	2	H <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> (Bsp. 3a)	cr 119 (n 95) i
11	CH <sub>3</sub>	H	4	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 6a)	cr 78 n 122 i
12	CH <sub>3</sub>	H	6	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 7a)	cr 86 n 116 i
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	H <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> (Bsp. 3b)	cr 119 (n 80) i
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 6b)	cr 67 n 105 i
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 7b)	cr 57 n 105 i
16	H	H	2	H <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> (Bsp. 3a)	cr 125-129 n polymerisiert
17	H	H	4	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 6a)	cr 100 n 130 polymerisiert
18	H	H	6	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 7a)	cr 104 n 150 polymerisiert

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	austretende Gruppe Y <sup>32</sup> (Beispiel)	Phasenverhalten
19	H	CH <sub>3</sub>	2	H <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> (Bsp. 3b)	n.b.
20	H	CH <sub>3</sub>	4	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 6b)	cr 111 n polymerisiert
21	H	CH <sub>3</sub>	6	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 7b)	n.b.
22	OCH <sub>3</sub>	H	2	H <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> (Bsp. 3a)	cr 96 (n 59) i
23	OCH <sub>3</sub>	H	4	Cl <sup>⊖</sup> (Bsp. 6a)	cr 74 n 90 i

Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I

- 5 In Anlehnung an die Herstellung der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen erfolgt die Herstellung der Mischungen durch Umsetzung der Verbindung



- mit Mischungen aus Verbindungen der Formel IIIa (oder IIIb), wo-  
 15 bei das Verhältnis der Molzahl des Merogendiols zu der Gesamtmol-  
 zahl der Verbindungen IIIa der Mischung wiederum dem in den Bei-  
 spielen der Tabelle 1 entspricht. Im Anschluß an die Verethe-  
 rungsreaktion wird die Reaktionsmischung nach Absaugen der ent-  
 standenen Salze mit Toluol gegen verdünnte Salzsäure und an-  
 20 schließend Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen  
 Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das überschüssige Lösungsmittel ab-  
 destilliert. Im Falle der Mischung des Beispiels 33 erhält man  
 ein Rohprodukt in 85-90 %iger Ausbeute und einem Klärpunkt von 77  
 bis 83°C, welcher sich durch Reinigung mittels Chromatographie  
 25 über Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan-Gemisch als Eluens  
 auf 110 bis 111°C erhöhen läßt.

- Wird zum Vergleich die Veretherung bei sonst gleicher Aufar-  
 beitung unter inerter (Stickstoff-)Atmosphäre durchgeführt, so  
 30 erhält man bereits ohne chromatografische Nachreinigung ein  
 Produkt, welches einen Klärpunkt von 107 bis 111°C besitzt.

Diese Klärpunktserhöhung ist bei technischen Anwendungen durchaus erwünscht.

- 35 In Tabelle 2 sind die verwendeten Verbindungen IIIa und deren mo-  
 laren Anteile in den jeweiligen Gesamtmischungen, sowie das  
 Phasenverhalten der aus den Umsetzungen resultierenden Mischungen  
 von Verbindungen der Formel I aufgeführt.

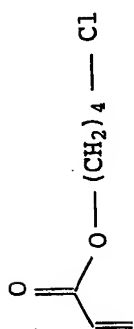
40

45

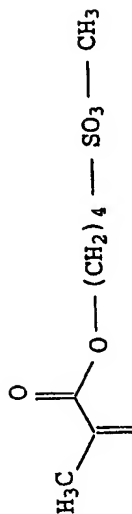
Tabelle 2

Beispiel	Bsp. 3a (Mol-%) *	Bsp. 6a (Mol-%) *	Bsp. 7a (Mol-%) *	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Cl (Mol-%) *	Bsp. 4b (Mol-%) *	Bsp. 7b (Mol-%) *	Phasenverhalten
24	33	33	33				n 100-103 i
25	50	50					cr 32-63 n 84-91 i
26	33	67					cr 35-62 n 97-101 i
27	16,7	83,3					cr 59-74 n 111-114 i
28		50		50			cr 33-52 n 125-131 i
29		80		20			cr 48-68 n 112-119 i
30		90		10			cr 64-74 n 107-111 i
31	33	33		33			n 111 - 121 i
32	20	60		20			cr 32-55 n 101-107 i
33		50	50				cr 30-43 n 110-111 i
34		67	33				n 108-110 i
35		75	25				n 109-111 i
36		80	20				n 111-112 i
37		83,3	16,7				cr 50-68 n 110-112 i
38					50	50	n 95-110 i

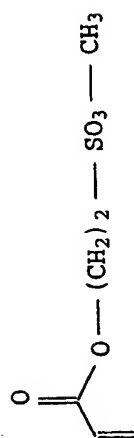
\* molare Anteile der Verbindungen der Formel IIIa in der Ausgangsmischung dieser Verbindungen



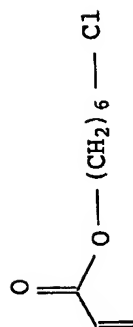
Bsp. 6a:



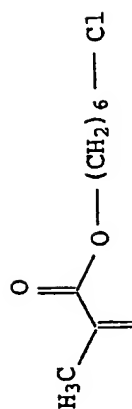
Bsp. 4b:



Bsp. 3a:



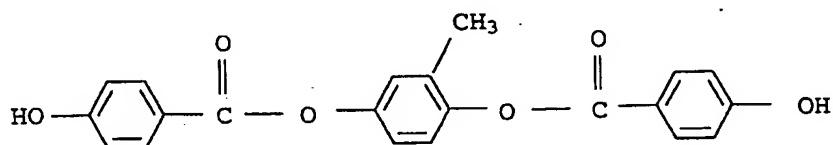
Bsp. 7a:



Bsp. 7b:

Analog zur Herstellung der in Tabelle 1 aufgeführten flüssigkristallinen Mischungen werden weitere Mischungen erhalten, indem zusätzlich Mischungen der Mesogendiole

5

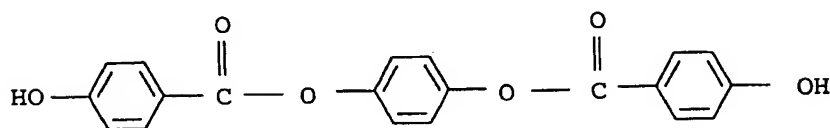


10

(Beispiel 1a)

und

15



(Beispiel 1c)

mit Mischungen aus Verbindungen der Formel IIIa (oder IIIb) umgesetzt werden. Das Verhältnis aus der Gesamtanzahl der Mesogendiole und der Gesamtanzahl der Verbindungen IIIa entspricht wiederum dem in den Beispielen der Tabellen 1 und 2. In Tabelle 3 sind die molaren Anteile der obigen Mesogendiole und die molaren Anteile der verwendeten Verbindungen IIIa in ihren jeweiligen, für die Herstellung der flüssigkristallinen Mischungen eingesetzten Ausgangsmischungen sowie das Phasenverhalten der resultierenden flüssigkristallinen Mischungen von Verbindungen der Formel I aufgeführt.

30

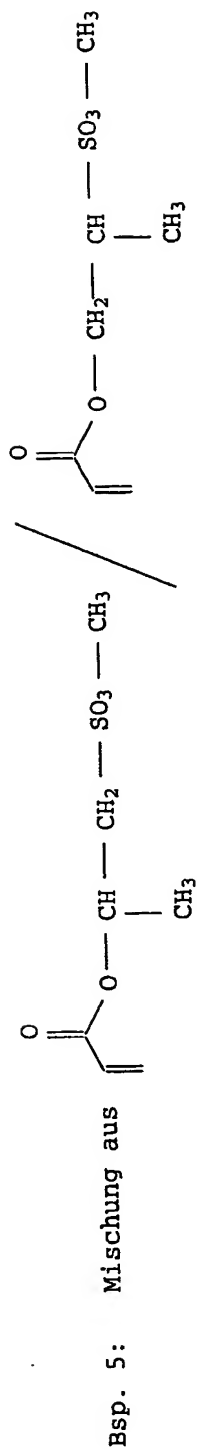
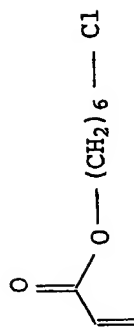
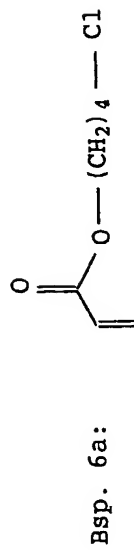
35

40

45

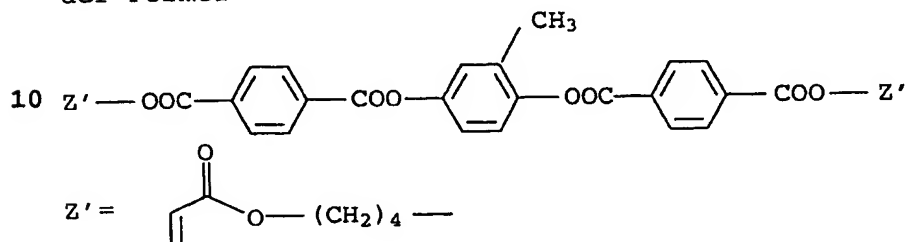
Tabelle 3

Beispiel	Bsp. 1a (Mol-%)	Bsp. 1c (Mol-%)	Bsp. 6a (Mol-%)	Bsp. 7a (Mol-%)	Bsp. 5 (Mol-%)	Phasenverhalten
39	0	100	67		33	cr 40-63 n 73-82 i
40	50	50	67	33		s 25-32 n 110-121 i
41	80	20	80	20		cr 32-55 n 103-112 i



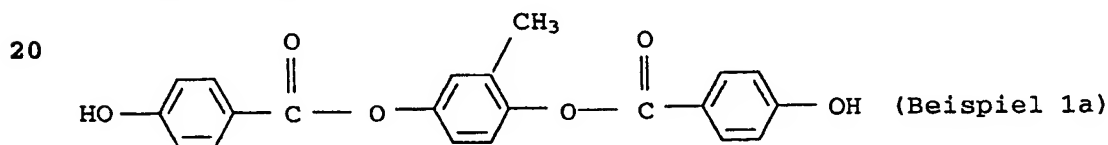
Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen

- 5 Die Mischung aus Beispiel 33 der Tabelle 2 wurde sowohl mit unterschiedlichen Anteilen einer flüssigkristallinen Verbindung  $Z_1$  der Formel

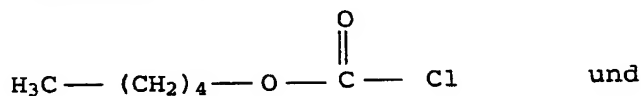


15

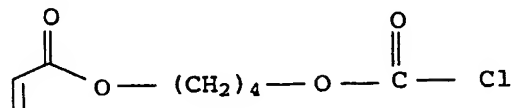
als auch mit unterschiedlichen Anteilen einer Mischung aus Verbindungen ( $Z_2$ ) gemischt, welche durch Umsetzung des Mesogen-diols der Formel



- 25 mit einer Mischung aus 50 mol-% : 50 mol-% der Chlorformiate



30



- 35 erhalten worden ist. Die genaue Herstellung der Verbindung  $Z_1$  und der Mischung  $Z_2$  ist in der Schrift WO 97/00600 beschrieben.

In Tabelle 4 sind die gewichtsmäßigen Anteile der Mischungen aus Beispiel 33 zu Verbindung  $Z_1$  bzw. Mischung  $Z_2$  in der jeweiligen

- 40 resultierenden Gesamtmischung sowie deren Phasenverhalten und Viskositäten aufgeführt.



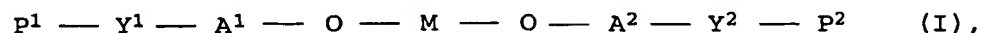
Tabelle 4

Beispiel	Beispiel 33 (Gew.-%)	Z <sub>1</sub> (Gew.-%)	Z <sub>2</sub> (Gew.-%)	Phasenverhalten	Viskosität*
42	80	20		n 112-113 i	11 Pa·s
43	60	40		n 113-115 i	17 Pa·s
44	20		80	n 118-119 i	12 Pa·s
45	40		60	n 124-127 i	15 Pa·s
46	60		40	n 132-134 i	18 Pa·s

\* Die Viskosität (Fließviskosität) wurde mit einem "Rheometrics Dynamic Spectrometer" der Fa. Rheometrics in Kegel-Platte-Geometrie bei Raumtemperatur bestimmt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen  
5 der Formel I oder Mischungen aus flüssigkristallinen  
Verbindungen der Formel I



10

dadurch gekennzeichnet, daß man

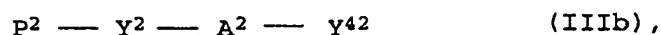
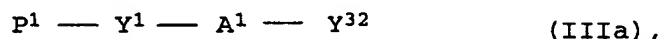
- a) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa

15



mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und  
IIIb

20

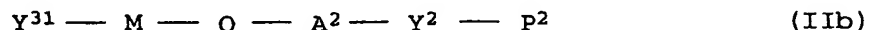


25

umsetzt oder

- b) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb

30



mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa um-  
setzt oder

35

- c) eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb  
mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und  
IIIb umgesetzt, und

40

- d) gegebenenfalls die nach a) und/oder b) und/oder c)  
erhaltenen Verbindungen der Formel I oder die erhaltenen  
Mischungen der Verbindungen der Formel I in beliebigem  
Gewichtsverhältnis miteinander mischt, wobei die Varia-  
blen folgende Bedeutung haben:

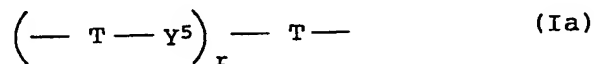
45

## 79

- p<sup>1</sup>, p<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
- 5 y<sup>1</sup>, y<sup>2</sup> chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-,
- 10 R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,
- A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-
- 15 iminogruppen unterbrochen sein kann,
- M eine mesogene Gruppe,
- y<sup>31</sup>, y<sup>41</sup> -OH, -O<sup>⊖</sup>,
- 20 y<sup>32</sup>, y<sup>42</sup> eine austretende Gruppe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M eine mesogene Gruppe der Formel Ia

25



- 30 bedeutet, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

- 35 Y<sup>5</sup> Gruppen der Definition von Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> oder -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,

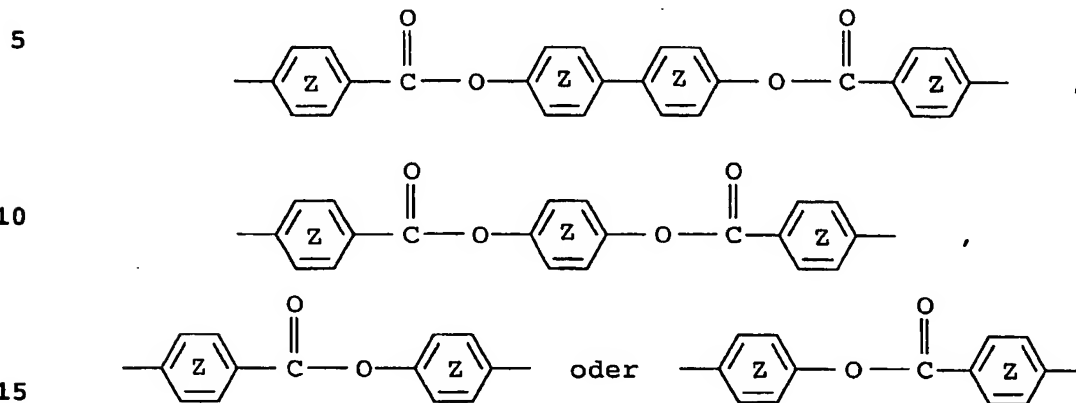
r 0, 1, 2 oder 3,

- 40 wobei im Falle r > 0 sowohl die Reste T als auch die Gruppen Y<sup>5</sup> jeweils untereinander gleich oder verschieden sein können.

45

80

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß M eine mesogene Gruppe der folgenden Formeln



bedeutet, wobei jeder Ring Z bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Monoalkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy und Nitro.

4. Zusammensetzungen, enthaltend

- (i) Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei in mindestens einer Verbindung mindestens einer der Reste P<sup>1</sup> oder P<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, und
- (ii) gegebenenfalls weitere Zusätze.

5. Zusammensetzungen, dadurch erhältlich, daß man

- (iii) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt oder

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt,

81

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle jeweils mindestens einer der Reste P<sup>1</sup> oder P<sup>2</sup> der Formeln IIIa und IIIb Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, und

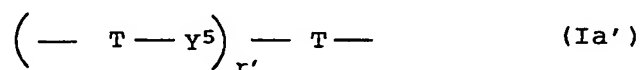
5

- (iv) den aus (iii) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

10 6. Zusammensetzungen, enthaltend

- (v) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin P<sup>1</sup> und P<sup>2</sup> reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia'

15

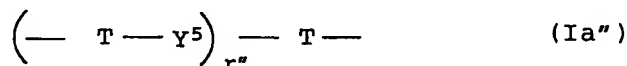


20

steht, und

mindestens eine Verbindung der Formel I, worin P<sup>1</sup> und P<sup>2</sup> reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia''

25



30

steht und

worin T und Y<sup>5</sup> die Bedeutung wie in Formel Ia und r', r'' dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia besitzen,

35

mit der Maßgabe, daß r' und r'' voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen Y<sup>5</sup> der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen Y<sup>5</sup> der Formel Ia'' sind, und r' und r'' gleich sein können, wenn sich die Formeln Ia' und Ia'' in mindestens einem Rest T oder einer Gruppe Y<sup>5</sup> voneinander unterscheiden, und

40

- (vi) gegebenenfalls weitere Zusätze.

45

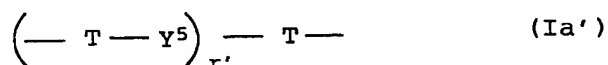
7. Zusammensetzungen, dadurch erhältlich, daß man

(vii) mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt oder

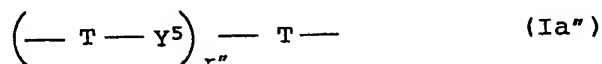
mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt,

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle die Reste  $P^1$  und  $P^2$  jeweils reaktive Reste bedeuten und mindestens zwei unterschiedliche mesogene Gruppen M der Formeln Ia'



und Ia''



vorliegen, worin T und  $Y^5$  die Bedeutung wie in Formel Ia und  $r'$ ,  $r''$  dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia besitzen,

mit der Maßgabe, daß  $r'$  und  $r''$  voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen  $Y^5$  der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen  $Y^5$  der Formel Ia'' sind, und  $r'$  und  $r''$  gleich sein können, wenn sich die Formeln Ia' und Ia'' in mindestens einem Rest T oder einer Gruppe  $Y^5$  voneinander unterscheiden, und

(viii) den aus (vii) resultierenden Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

## 8. Zusammensetzungen, enthaltend

5 (ix) Verbindungen der allgemeinen Formel I, welche maximal zwei unterschiedliche Gruppierungen  $P^1-Y^1-A^1$ - und  $P^2-Y^2-A^2$ - enthalten, wobei mindestens ein Rest  $P^1$  oder  $P^2$  dieser Gruppierungen ein reaktiver Rest sein muß und

10 (x) gegebenenfalls weitere Zusätze.

## 9. Zusammensetzungen, dadurch erhältlich, daß man

15 (xi) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt oder

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel IIIa umsetzt oder

20 eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt,

25 mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle mindestens einer der Reste  $P^1$  oder  $P^2$  der Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb ein reaktiver Rest ist, und

30 (xii) den aus (xi) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

10. Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen oder zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand auf Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssigkristalline Verbindung der Formel I oder Mischungen aus Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 auf ein Substrat aufbringt, gegebenenfalls eine Orientierung herbeiführt und dann die auf das Substrat aufgetragenen Verbindungen oder Mischungen der Verbindungen, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen polymerisiert.

45

11. Bedruckte oder beschichtete Gegenstände, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10.
- 5 12. Verwendung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder einer Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 für die Herstellung optischer Bauelemente.
- 10 13. Verwendung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder einer Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder  
15 von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 für die Herstellung flüssigkristalliner Farbmittel.
- 20 14. Flüssigkristalline Farbmittel, enthaltend flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9.
- 25 15. Wäßrige Emulsionen oder Dispersionen, enthaltend flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammen-  
30 setzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 sowie enthaltend weitere, für die Herstellung von Emulsionen oder Dispersionen üblicherweise verwendete Hilfsstoffe.
- 35 16. Pigmente, dadurch erhältlich, daß man flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 als dünnen Film auf einem Substrat der  
40 Polymerisation unterwirft, die polymere Masse vom Substrat ablöst und auf Pigment-Teilchengröße zerkleinert.
- 45 17. Pigmente dadurch erhältlich, daß man flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß



85

den Ansprüchen 4 bis 9 mittels Druckverfahren auf ein Substrat aufbringt, wobei durch das Druckverfahren die spätere Pigmentform und Pigmentabmessung vorgegeben wird, die besagten Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen der Polymerisation unterwirft und die polymeren Produkte danach vom Substrat ablöst.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No

PCT/EP 98/02282

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09K19/20 C07C67/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 96 24647 A (MERCK PATENT GMBH) 15 August 1996 cited in the application see Page 16, Schema II and Claims ---	1-17
X	W0 96 04351 A (BASF AG) 15 February 1996 cited in the application see the whole document ---	1-17
X	W0 97 00600 A (BASF AG) 9 January 1997 cited in the application see the whole document ---	1-17
X	EP 0 648 827 A (MERCK PATENT GMBH) 19 April 1995 see Diagrams 1-3 and 6 ---	1-17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 1998

Date of mailing of the international search report

21/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 98/02282

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 93 22397 A (MERCK PATENT GMBH) 11 November 1993 see Example 2 and Diagram 2a -----</p>	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Application No

PCT/EP 98/02282

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9624647	A	15-08-1996	GB 2297549 A	07-08-1996
			AU 4620396 A	27-08-1996
			CN 1173891 A	18-02-1998
			EP 0808350 A	26-11-1997
WO 9604351	A	15-02-1996	DE 4427766 A	08-02-1996
			CN 1158142 A	27-08-1997
			EP 0773980 A	21-05-1997
			JP 10503541 T	31-03-1998
WO 9700600	A	09-01-1997	DE 19532408 A	06-03-1997
			EP 0847432 A	17-06-1998
EP 648827	A	19-04-1995	US 5622648 A	22-04-1997
WO 9322397	A	11-11-1993	EP 0591508 A	13-04-1994
			JP 6507987 T	08-09-1994
			US 5746938 A	05-05-1998
			US 5723066 A	03-03-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09K19/20 C07C67/31

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 24647 A (MERCK PATENT GMBH) 15. August 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 16, Schema II und Ansprüche ---	1-17
X	WO 96 04351 A (BASF AG) 15. Februar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-17
X	WO 97 00600 A (BASF AG) 9. Januar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-17
X	EP 0 648 827 A (MERCK PATENT GMBH) 19. April 1995 siehe Diagramme 1-3 und 6 ---	1-17
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mittelbar oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. August 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02282

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 93 22397 A (MERCK PATENT GMBH) 11. November 1993 siehe Beispiel 2 und Diagramm 2a -----</p>	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

.. Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. donales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9624647 A	15-08-1996	GB 2297549 A	07-08-1996
		AU 4620396 A	27-08-1996
		CN 1173891 A	18-02-1998
		EP 0808350 A	26-11-1997
WO 9604351 A	15-02-1996	DE 4427766 A	08-02-1996
		CN 1158142 A	27-08-1997
		EP 0773980 A	21-05-1997
		JP 10503541 T	31-03-1998
WO 9700600 A	09-01-1997	DE 19532408 A	06-03-1997
		EP 0847432 A	17-06-1998
EP 648827 A	19-04-1995	US 5622648 A	22-04-1997
WO 9322397 A	11-11-1993	EP 0591508 A	13-04-1994
		JP 6507987 T	08-09-1994
		US 5746938 A	05-05-1998
		US 5723066 A	03-03-1998